

Série A, n°
N° d'ordre :

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JACQUES PENS

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ANTIMONITES
ET DU TETROXYDE D'ANTIMOINE.

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 FEV 1937 1937 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL . . . *Président.*

E. DARMOIS . }
HACKSPILL . . } *Examineurs.*

BRUXELLES
EDITIONS COCK
28, rue du Noyer

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546312_0031

Série A, n°
N° d'ordre :

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JACQUES PENS

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ANTIMONITES
ET DU TETROXYDE D'ANTIMOINE.

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 FEV 1937 1937 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL . . . *Président.*

E. DARMOIS . }
HACKSPILL . . } *Examineurs.*

BRUXELLES
EDITIONS COCK
28, rue du Noyer

1937

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. Molliard.

Doyen. C. Maurain, Professeur, — Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. Lebesgue.	Guillet.	Janet.
	A. Fernbach.	Pécharde.	Lespicaeu.
	A. Leduc.	Freundler.	Marchis.
	Emile Picard.	Auger.	Vessiot.
	Rémy Perrier.	Blaise.	Portier.
	Léon Brillouin.	Dangeard.	

PROFESSEURS

G. Bertrand . . .	T Chimie biologique.	L. Joleaud . . .	Paléontologie.
M. Caullery . . .	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	Robert-Lévy . .	Zoologie.
G. Urbain . . .	T Chimie générale.	F. Picard	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile Borel . . .	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri Villat . .	T Mécanique des fluides et applications.
Jean Perrin . . .	T Chimie physique.	Ch. Jacob	T Géologie.
H. Abraham . . .	T Physique.	P. Pascal	T Chimie minérale.
E. Cartan	T Géométrie supérieure.	M. Fréchet . . .	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
M. Molliard . . .	T Physiologie végétale.	E. Esclançon . .	T Astronomie.
L. Lapicque . . .	T Physiologie générale.	M ^{me} Kamart-Lucas	T Chimie organique.
A. Cotton	T Recherches physiques.	H. Béghin	T Mécanique physique et expérimentale.
J. Drach	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Foch	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles Fabry . .	T Enseignement de Physique	Pauthenier	Physique (P. C. B.)
Charles Pérez . .	T Zoologie.	De Broglie	T Théories physiques.
Léon Bertrand . .	T Géologie structurale et géologie appliquée.	Chrétien	Optique appliquée.
E. Rabaud	T Biologie expérimentale.	P. Job	Chimie générale.
M. Guichard . . .	Chimie minérale.	Labrousse	Physique du Globe.
Paul Montel . . .	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	Prenant	Zoologie.
P. Wintrebert . .	T Anatomie et histologie comparées.	Villey	Mécanique physique et expérimentale.
L. Blaringhem . .	T Botanique.	Bohn	Zoologie (P. C. B.)
O. Duboscq . . .	T Biologie maritime.	Combes	Botanique (P. C. B.)
G. Julia	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Garnier	T Mathématiques générales.
C. Maugin	T Minéralogie.	Pères	Mécanique théorique des fluides.
A. Michel-Lévy . .	T Petrographie.	Hackspill	Chimie (P. C. B.)
H. Bénard	T Mécanique expérimentale des fluides.	Laugier	Physiologie générale.
A. Denjoy	T Application de l'analyse à la Géométrie.	Toussaint	Technique Aéronautique.
L. Lutaud	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. Curie	Physique (P. C. B.)
Eugène Bloch . .	T Physique théorique et physique céleste.	G. Ribaut	T Hautes températures.
G. Bruhat	Physique.	Chazy	T Mécanique rationnelle.
E. Darmais	Enseignement de Physique	Gault	Chimie (P. C. B.)
A. Debierne . . .	T Physique Générale et Radioactivité.	Croze	Recherches Physiques
A. Dufour	T Physique (P. C. B.)	Dupont	T Théories chimiques.
L. Dunoyer	Optique appliquée.	Lanquine	Géologie.
A. Guillaiermond	T Botanique.	Valiron	Mathématiques générales.
M. Javillier . . .	T Chimie biologique.	Barrabé	Géologie structurales et géologie appliquée.
		Millot	Zoologie (P. C. B.)
		F. Perrin	Théories physiques.
		Vavon	Chimie organique.
		G. Darmais	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique

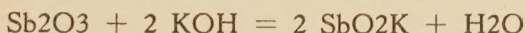
Secrétaire honoraire . . . D. Tombeck.

Secrétaire A. Pacaud.



Contribution à l'étude des antimonites et du tétroxyde d'antimoine

Lorsqu'on traite un oxyde d'antimoine par de la potasse ou de la soude caustique, il se dissout pour donner naissance, selon le cas, à un antimonite ou à un antimoniate alcalin.



La réaction semble simple, mais il faut pour obtenir cette dissolution un très grand excès d'alcali. Dans le cas de la dissolution du trioxyde d'antimoine dans la potasse caustique, il faut environ 65 fois la quantité théorique. Il est donc à présumer que cette dissolution n'est pas une simple réaction chimique entre l'oxyde et l'alcali, mais quelle s'accompagne d'autres phénomènes que nous nous efforcerons de dégager de cette étude. Nous avons aussi constaté que les solutions diluées d'alcali (au maximum N/10) ne donnaient aucune réaction avec les oxydes d'antimoine, mais qu'ils se produisait des phénomènes d'adsorption.

D'autre part, nous savons que lorsqu'on précipite par un acide, la solution acqueuse d'un sel d'antimoine soit trivalent soit pentavalent, on obtient un précipité qui contient, outre l'oxyde correspondant, une certaine quantité d'eau. De nombreux auteurs ont cru avoir ainsi préparé les hydrates d'antimoinés. *Jander* et *Simon* ont démontré que cette eau ne faisait pas partie de la molécule de soi-disant hydrate ainsi préparé, mais était de l'eau d'adsorption fixée sur la molécule d'oxyde. La teneur en eau dépend de la température à laquelle s'est faite la précipitation. L'étude de cette précipitation a été faite pour Sb_2O_3 par *Simon* et *Poehlmann* et par *Jander* et *Simon* pour Sb_2O_5 . Nous nous

sommes livrés, dans dans l'étude présente, à l'examen des hydrates de Sb_2O_4 auxquels nous avons étendu à peu près tous les travaux faits par les auteurs cités ci-dessus et par nous-mêmes pour Sb_2O_3 et Sb_2O_5 . Constatant, comme nous l'avons déjà dit, aux concentrations faibles, non plus des phénomènes de dissolution, mais bien des phénomènes d'adsorption, nous avons poussé nos essais pour les 3 oxydes Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 au point qui a permis de constater que nous avons affaire à une adsorption d'électrolytes par une surface cristalline. Beaucoup de travaux ont été faits dans cette voie, ils sont parfois contradictoires. Nous espérons avoir apporté une petite contribution à leur étude.

*
*
*

Les travaux exposées dans cette thèse, se diviseront donc comme suit :

- 1) Essais de formation des antimonites et des antimoniates alcalins et dérivés du tétr oxyde par dissolution dans KOH et NaOH ;
- 2) Essais de formation des antimonites et antimoniates alcalins-terreux et dérivés du tétr oxyde par traitement au four électrique ;
- 3) Démonstration qu'il n'existe pas d'hydrate défini du tétr oxyde et rapprochement de ces résultats avec ceux obtenus par *Jander et Simon*, *Simon et Poehlman* pour les hydrates de Sb_2O_3 et de Sb_2O_5 .
 - a) Obtention des hydrates ;
 - b) Hydratation et déshydratation de Sb_2O_4 sur l'acide sulfurique et interprétation des courbes ;
 - c) Alcoolation de Sb_2O_4 par un mélange alcool-glycérine et interprétation des courbes.
 - d) essais d'isolement d'un hydrate par la méthode à l'acétone de Willstätter.
- 4) Etude des phénomènes d'adsorption.

Nous avons fait tous nos essais d'adsorption aux deux températures de 20° et de 40° . Le plan du travail s'établit comme suit :

- 1) Obtention des isothermes d'adsorption ;

- 2) Discussion de ces isothermes et application des équations de Perrin, Freundlich et Langmuir à celles-ci ;
- 3) Comparaison des trois oxydes et des oxydes hydratés ;
- 4) Conclusions.

*
* *

Avant d'entrer dans le détail des opérations effectuées, nous dirons quelques mots sur les oxydes et réactifs employés et sur leur préparation. La quantité totale des oxydes et réactifs nécessaire à la présente étude a été préparée en une fois afin d'éliminer une cause d'erreur et aussi l'ennui de préparations successives.

Préparation du trioxyde d'antimoine : Le corps de départ est l'émétique. Ce corps est vendu dans le commerce à l'état chimiquement pur et c'est cette considération qui a motivé notre choix (produit Merck). Ce corps mis en solution aqueuse concentrée a été traité par l'acide azotique et a donné un précipité d'hydrate $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Ce précipité filtré sur filtre Buchner a été lavé jusqu'à disparition totale de l'acide azotique et de l'azotate de potassium qui prend naissance dans la réaction. Nous avons lavé 5 fois à l'eau distillée. L'absence de produits nitrés a été contrôlée par la diphenylamine et l'absence de potassium par spectroscopie. Ce produit peut donc être sans crainte considéré comme pur.

Le produit, séché grosso modo vers 100° dans une étuve, a été soigneusement séché à 300° pendant 10 heures dans une étuve électrique. A cette température, l'hydrate perd toute son eau et il nous reste le trioxyde anhydre Sb_2O_3 . Nous l'avons ensuite tamisé au tamis de soie n° 160 puis homogénéisé par mélange dans un grand poudrier. Nous avons jugé utile d'effectuer cette homogénéisation, parce que à cause des dimensions de notre matériel nous avons dû précipiter l'hydrate en plusieurs fois. Nous avons préparé 1 kg. 500 de trioxyde.

Outre la vérification à la diphenylamine et l'essai spectroscopique cités plus haut, nous avons procédé à un dosage gravimétrique de l'antimoine sous forme de sulfure, ainsi qu'à un dosage iodométrique en maintenant l'oxyde antimonieux en dissolution dans l'acide tartrique.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent parfaitement.

Sb_2O_3 : 1) 99,98% 2) 100% 3) 100%

Préparation du tétroxyde :

Nous avons tout d'abord projeté d'étudier la transformation de Sb_2O_3 en Sb_2O_4 d'une façon systématique en faisant des mesures à des températures croissantes pendant des temps variables. Les premiers essais que nous avons entrepris dans cette voie nous ont montré que la durée de la calcination variat non seulement avec la température mais encore avec la finesse du produit employé, la forme du creuset de calcination, la place occupée par celui-ci dans le moufle et, enfin, que dans des conditions à peu près identiques, le tétroxyde s'obtenait beaucoup plus rapidement dans un moufle chauffé électriquement que dans un moufle chauffé au gaz, ce fait pouvant s'expliquer par la nature réductrice de l'atmosphère entourant le moufle au gaz.

Nous nous sommes donc borné en finale à déterminer les conditions nécessaires à l'obtention de Sb_2O_4 avec notre matériel. Nous utilisons un four électrique. Quelques essais nous ont montrés qu'une température de 700° (contrôlée à uncouple thermo-électrique) et une durée de calcination de 30 minutes sont suffisantes.

Afin d'obtenir un résultat aussi rapide que possible nous calcinions notre produit dans une nacelle plate. Voici nos chiffres :

Temps	% Sb_2O_3 restant
5 minutes	62%
10 minutes	39%
15 minutes	16%
20 minutes	3%

Nous le répétons, ces chiffres n'ont de valeur que pour les conditions dans lesquelles nous avons opéré. Le dosage des différentes quantités de trioxyde et de tétroxyde a été fait simplement par pesées successives et en notant chaque fois l'augmentation de poids due à l'oxydation.

Pour vérifier la pureté et la bonne oxydation aussi de notre produit nous y avons dosé l'antimoine sous forme de sulfure. Le produit après dissolution dans HCl concentré (cette dissolution demande près de 2 heures à chaud) et après dilution, est précipité par H_2S selon la méthode classique.

% théorique de Sb dans Sb_2O_4 : 83,53.

Dosage du Sb de Sb_2O_4 :	1) 83,53%
	2) 83,53%
	3) 83,52%

Préparation du pentoxyde d'antimoine.

Nous avons employé une solution d'antimoniate de potassium que nous avons traitée par un excès léger d'acide azotique en employant exactement le même mode opératoire que dans le cas de la préparation du trioxyde à partir d'émétique. Les lavages, le séchage et le chauffage à 300° se sont fait aussi comme pour Sb_2O_3 .

A 300° l'oxyde pentavalent hydraté perd son eau et devient anhydre. Il est d'une belle teinte jaune pâle.

Dosage de l'antimoine : la prise de produit est soumise à la fusion alcaline dans un creuset d'argent avec quelques pastilles de KOH. L'antimoniate de K ainsi formé est repris par l'eau, l'excès de KOH est neutralisé par HCl et la solution est soumise à l'action d'un courant de H_2S . Le dosage se termine selon la méthode classique (voir Treadwell). Résultats :

% théorique de Sb dans Sb_2O_5 :	75,27%
% de Sb trouvé	1) 75,28%
	2) 75,25%
	3) 75,27%

Préparation des solutions titrées :

Pour toutes les solutions il a été fait usage d'eau de conductivité e ndistillant de l'eau distillée ordinaire en présence de quelques cristaux de permanganate de potassium et de quelques gouttes d'acide sulfurique, dans un appareil entièrement en verre Pyrex sans bouchon ni de liège ni de caoutchouc, le réfrigérant étant en étain. Conductivité à $25^\circ = 2,5 \times 10^{-6}$ mhos.

KCl et NaCl : produit Merck recristallisé à l'eau de conductivité. HCl : a été préparé en faisant réagir SO_4H_2 chimiquement pur Merck sur du NaCl du même fabricant et en recueillant le gaz chlorhydrique dans l'eau de conductivité.

KOH et NaOH produit Merck en pastilles. La couche périphérique étant souvent carbonatée, les pastilles ont tout d'abord

été lavées à l'eau de conductivité pour éliminer cette couche puis dissoute dans de l'eau de même nature.

*
* *

Mode opératoire de dissolution des oxydes d'antimoine dans les alcalis.

Nous avons fait usage de notre thermostat réglé à 40° et de verre Pyrex. Chaque éprouvette a été traitée par de la vapeur d'eau pendant 8 heures pour la rendre inattaquable par les alcalis, l'agitation se faisant par barbotage d'air. Le montage comprend :

1° Une éprouvette identique aux éprouvettes d'adsorption et contenant de l'eau distillée et placée dans le thermostat.

2° 3 éprouvettes dans lesquelles se fait la dissolution. Ces éprouvettes sont reliées entre elles par des tubes plongeurs et l'air y circule par aspiration à la trompe. Il passe au préalable dans 2 flacons laveurs contenant une solution de potasse pour absorber CO₂. Nous avons toujours mis en œuvre 1 gr. d'oxyde et 100 cc. de solution alcaline. L'antimoine dissout a été dosé par électrolyse. L'éprouvette retirée du thermostat et son contenu versé sur un filtre d'Iena IG5. On prélève 50 cc. qu'on verse dans un vase et auxquels on ajoute 50 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 5% et 100 cc. d'une solution à 2% de sulfure de sodium. On chauffe vers 70° et on soumet à l'électrolyse pendant 2 heures sous 1/2 ampère environ et maintenant la température. L'électrode lavée et séchée est pesée.

Poids Sb $\times$ 1,197 = poids Sb₂O₃.

*
* *

Dissolution du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 dans les alcalis

Dans la potasse caustique

grs de KOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_3 dissous (en grammes)
0,560	0
1,152	0,0031
3,841	0,0148
5,742	0,0799
7,683	0,1333
11,524	0,2784
15,366	0,4445
19,208	0,6252
23,049	0,8477
KOH fondu	1,0000

Dans la soude caustique

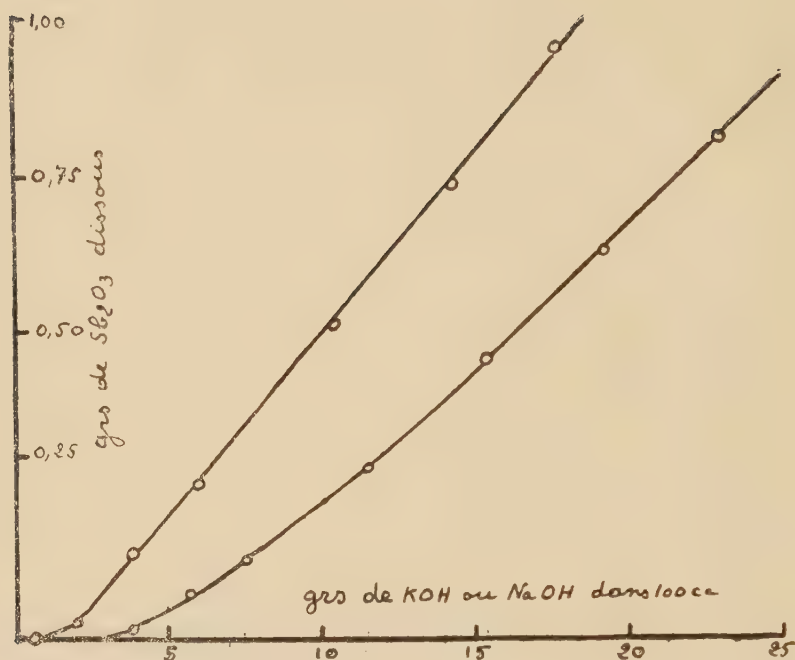
grs de NaOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_3 dissous (en grammes)
0,400	0
0,560	0,0047
1,913	0,0261
3,922	0,1371
5,980	0,2453
7,072	0,3133
10,501	0,5113
14,144	0,7261
17,682	0,9542
NaOH fondu	1,0000

Dissolution du tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 dans la potasse caustique.

grs de KOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_4 dissous (en grammes)
15,366	0,0123
23,049	0,0148
35,391	0,0167
72,963 (saturation)	0,0189
KOH fondu	0,0200
	1,0000

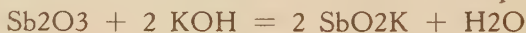
Dissolution du pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 dans la potasse caustique.

grs de KOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_5 dissous (en grammes)
15,366	0,0113
23,049	0,0136
29,401	0,0157
35,391	0,0173
72,963 (saturation)	0,0173
KOH pur fondu	1,0000



Courbes de dissolution des oxydes d'antimoine dans les alcalis.

L'examen de ces courbes nous montre que le trioxyde d'antimoine est facilement soluble dans la soude et la potasse, les courbes sont semblables et sont, dans les deux cas, du même ordre de grandeur. Mais pour arriver à dissoudre notre oxyde il faut un excès énorme d'alcali. En effet la réaction théorique



$$291,6 \quad 2 \times 56 \quad 2 \times 192,95 \quad 18$$

nous montre que pour dissoudre un gramme de trioxyde d'antimoine, il faut théoriquement

$$\frac{112}{291,6} = 0,383 \text{ grammes de KOH}$$

Pratiquement il en faut 25 grammes soit 63 fois plus. Que se passe-t-il donc ?

Nous savons que l'oxyde Sb_2O_3 est très peu soluble dans l'eau. Dès lors le peu qui s'y dissout selon l'équation réversible



est complètement dissocié et comme ce corps peut agir tantôt comme base, tantôt comme acide il s'ionisera dans notre cas comme un acide et donnera naissance à un acide inconnu à l'état libre, très faible, monobasique de formule



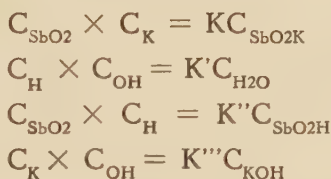
qui, perdant une molécule d'eau



donnera l'acide métaantimonique auquel correspondent les antimonites, cet acide lui non plus n'est pas connu à l'état libre. C'est cet acide qui, au fur et à mesure de sa formation, agit sur KOH pour former l'antimonite de potassium.

Mais, si tout ceci explique théoriquement la formation des antimonites, l'excès d'alcali n'est nullement justifié jusqu'ici. Voyons, pourquoi il est nécessaire.

Nous savons que les antimonites, sels d'un acide très faible, sont fortement hydrolysés. Les équations suivantes régissent cette hydrolyse

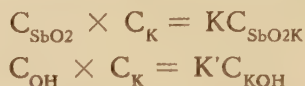


Lorsque la dilution est suffisante et que K et K' sont suffisamment grands, les deux électrolytes sont complètement dissociés avant le mélange. Si K'' et K''' sont grands également, SbO₂K et H₂O seront aussi dissociés et rien ne changera au système après mélange. Mais comme SbO₂K est très faible, la concentration en ions SbO₂⁻ sera très faible et par conséquent K et K'' très petits.

C'est donc C_H qui est grand et nous aurons de ce fait formation d'un acide métaantimonieux SbO₂H qui suivra le chemin inverse des réactions de synthèse pour aboutir à un précipité de trioxyde d'antimoine hydraté.

C'est donc ce qui se produirait si nous ne mettions que la quantité nécessaire théoriquement de potasse, la réaction serait limitée par la réaction inverse.

Mais si nous avons maintenant un excès de potasse, nos produits de solubilité deviennent les suivants :



Les ions H^+ de l'eau ont disparu devant l'excès d'ions OH qui les ont neutralisés. Ce sera C_{OH} qui sera grand cette fois et l'antimonite de potassium restera en solution.

La formation des antimonites n'est donc pas un simple phénomène de dissolution, il s'accompagne de réactions ioniques plus compliquées. Enfin, Sb_2O_3 se dissout dans KOH fondu, anhydre.
Dissolution du pentoxyde d'antimoine Sb205 dans les alcalis.

Nous n'avons fait que la dissolution dans KOH . Les chiffres obtenus (voir tableau) nous montrent que Sb_2O_5 est très peu soluble dans les solutions de potasse caustique même concentrées et qu'il ne se dissout complètement que dans KOH pur à la fusion.

Que pouvons-nous conclure de ces faits ?

Que la dissolution de Sb_2O_5 se fait selon un mécanisme différent de celle de Sb_2O_3 , qu'elle n'est pas une réaction d'ions mais bien une réaction chimique simple entre l'oxyde et l'alcali



En effet, si nous prenons soin de bien fondre notre potasse dans un creuset d'argent pour le déshydrater complètement *avant* d'y ajouter le pentoxyde d'antimoine, nous constatons après cette ajoute que le pentoxyde s'y dissout parfaitement bien. Or ici il ne peut pas être question de la formation d'un acide antimonique puisqu'il n'y a pas d'eau en présence. L'eau qui se forme dans la réaction est expulsée au fur et à mesure de sa formation. C'est donc à une réaction chimique simple que nous avons affaire. Cette réaction se produit déjà mais très faiblement dans les solutions très concentrées de potasse caustique ainsi que nos chiffres l'indiquent.

Il est donc probable que la température joue un rôle primordial dans la vitesse de cette réaction.

Nos courbes nous montrent donc que :

1°) La formation des antimonites dépend du pH du milieu ;

- 2°) Qu'il y a formation de la réaction inverse lorsque la concentration en ions OH est insuffisante ;
- 3°) pour les antimoniates il y a combinaison chimique directe et non réaction entre les ions et cette réaction est vraie aussi pour les antimonites en l'absence d'eau.

En ce qui concerne le tétr oxyde, nous voyons qu'il y a tout comme pour le pent oxyde, dissolution minime en solution même très concentrée et dissolution complète dans KOH fondu ; mais ce qui distingue Sb2O4 de Sb2O5 dans ce cas-ci, c'est le fait suivant : Dissolvons d'une part Sb2O4, d'autre part Sb2O5 comme dit dans KOH fondu. Reprenons séparément les deux masses refroidies par de l'eau distillée. Que se passe-t-il ? D'une part l'antimoniate de potasse formé se dissout parfaitement et donne une solution limpide, d'autre part le tétr oxyde se précipite partiellement. Laissons reposer et séparons la liqueur limpide qui surnage. Ajoutons maintenant une goutte de phenolphthaleïne, puis de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à neutralité. L'antimoniate de potassium restera dissout et la solution qui le renferme limpide. Dans l'autre solution le tétr oxyde formera une solution colloïdale si nous n'ajoutons pas trop d'acide et se précipitera avec un excès. Ces solutions colloïdales se conservent une quinzaine de jours en se floculant peu à peu.

Nous voyons donc que si Sb2O4 et Sb2O5 ne sont guère plus solubles l'un que l'autre, il n'en est pas moins exact que le tétravalent se rapproche du trivalent en ce qui concerne la stabilité des solutions et que les calculs que nous avons donnés plus haut sur la nécessité de l'excès d'alcali pour maintenir Sb2O3 en solution s'appliquent aussi au cas présent :

■
* *

Il importe à présent de voir s'il est possible d'obtenir des antimonites alcalino-terreux qui auraient donc comme formule $(\text{SbO}_2)_2\text{Ca}$ et $(\text{SbO}_2)_2\text{Mg}$. Pour réaliser leur formation nous avons fait usage du trioxyde préparé comme dit au début de ce travail et de magnésie calcinée et de chaux vive Merck que nous avons recalcinées au four électrique. Nous avons fait les mêmes essais avec Sb2O4.

*Chauffage des mélanges d'oxyde d'antimoine et d'oxyde
alcalino terreux.*

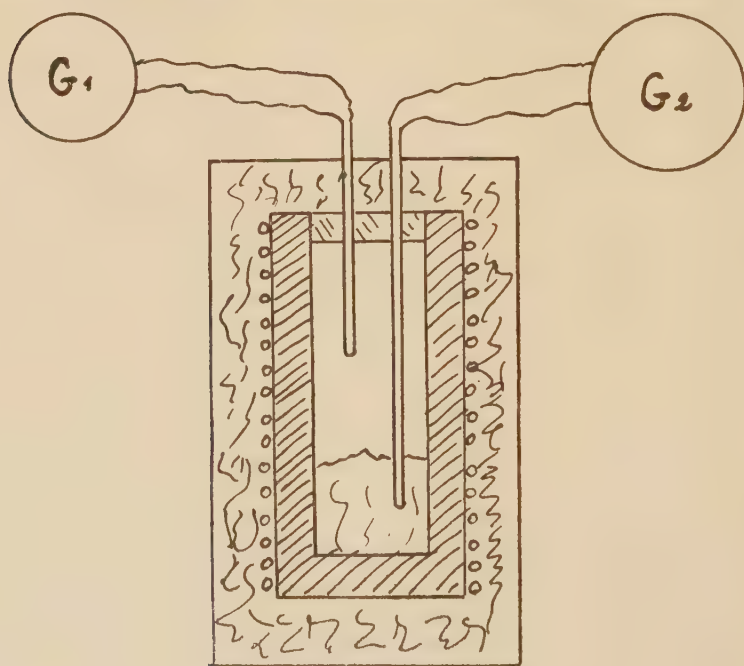
Nous avons fait usage d'un four de notre fabrication personnelle et construit comme suit :

Un cylindre en porcelaine de Bayeux fermé à une extrémité, maintient en place un enroulement résistant en nickel-chrome ; les spires de cet enroulement sont maintenues espacées au moyen de corde d'amiante. Cet ensemble est fermé à la partie ouverte du tube par un bouchon en porcelaine. Ce couvercle est percé de deux trous dans lesquels passent les deux cannes de porcelaine contenant chacune un couple thermoélectrique. Le tout est placé dans une boîte métallique cylindrique bourrée de déchets d'amiante.

L'intensité du courant de chauffe est réglée par un rhéostat.

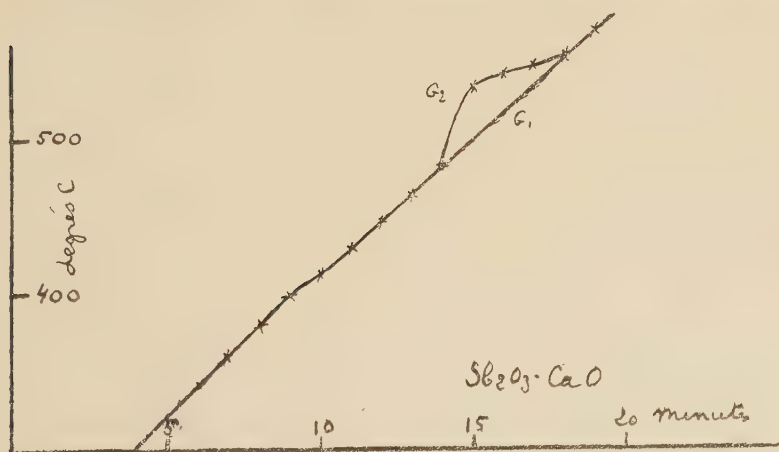
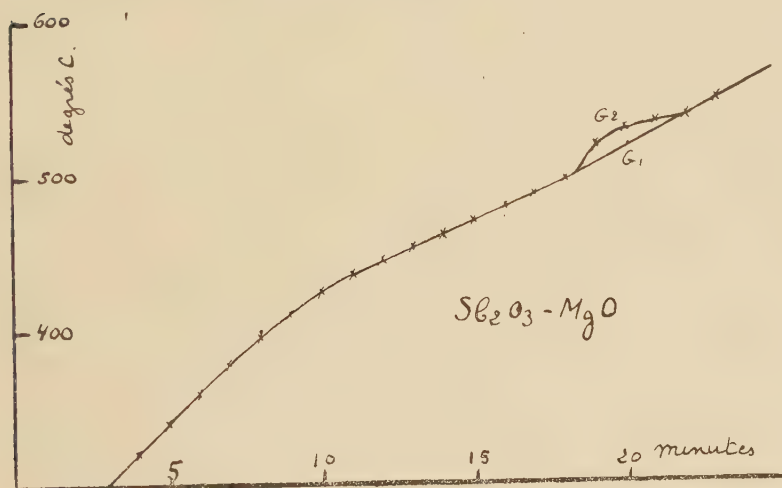
Un des couples thermoélectrique est introduit à $1/4$ environ de la hauteur du four il plonge ainsi dans le mélange des oxydes d'antimoine et alcalins terreux.

L'autre couple est introduit aux $3/4$ de la hauteur du four de façon à ce qu'il soit bien au-dessus du mélange des oxydes.



Chacun est relié à un galvanomètre. L'opération consiste à chauffer le four progressivement en manœuvrant le rhéostat de chauffage de telle sorte que la progression du chauffage soit aussi continue que possible et suffisamment lente pour que les deux galvanomètres indiquent la même température. On note la température de minute en minute. L'augmentation brusque de la température indiquée par le galvanomètre relié au couple plongeant dans le mélange, indique que les constituant de ce mélange viennent d'entrer en réaction.

Interprétation des courbes obtenues :



Au début de la courbe, les température des deux couples sont égales. A partir d'une certaine température différente selon le cas, nous voyons que la température indiquée par le couple plongeant dans le mélange des oxydes d'antimoine et alcalino-terreux, 1/10 molécule-gramme de chaque, monte brusquement ce qui indique que les constituants du mélange viennent d'entrer en réaction, la température du four proprement dit continuant son ascension régulière. La réaction calmée, le dégagement de chaleur provoqué par celle-ci cesse et les deux températures redeviennent égales et continuent ensemble leur progression.

Il s'est donc formé une combinaison qui a donné naissance à un constituant nouveau, probablement $(\text{SbO}_2)_2\text{Ca}$ et $(\text{SbO}_2)_2\text{Mg}$

Reprenant la masse refroidie par l'eau on peut doser dans l'insoluble CaO et Sb_2O_3 et MgO qui n'ont pas réagi. *Tamman* qui a fait des essais analogues trouve CaO : 91,78% et Sb_2O_3 : 86,20%. La proportion de corps ayant réagi est donc de 2,5/4,2.

Nous avons trouvé dans nos essais : CaO : 89,21%, Sb_2O_3 : 86,97%, soit une proportion de corps ayant réagi de 2,5/3,03.

C'est à 490° que se produit la réaction entre Sb_2O_3 et CaO .

Dans le cas de MgO la réaction est beaucoup plus faible, *Tamman* trouve 0,0349 mol MgO et 0,034 mol Sb_2O_3 . Nous avons trouvé 0,0356 mol MgO et 0,0353 mol Sb_2O_3 . La réaction se déclanche vers 500° mais est beaucoup moins intense que dans le cas précédent. Avec Sb_2O_3 et ces mêmes oxydes alcalino-terreux nous n'avons obtenu aucune réaction ainsi que l'indique la courbe de ces essais. Nous avons ensuite essayé d'isoler l'antimonite de calcium formé. Cela nous fut impossible car si on concentre la solution pour le cristalliser il se décompose en régénérant Sb_2O_3 hydraté cette fois.

Etude du chauffage des mélanges de Sb_2O_3 et CaO .

Nous avons étudié :

- 1) L'influence des quantités de réactifs en présence ;
- 2) L'influence de la température ;
- 3) L'influence de la durée de chauffage.

*
* *

- 1) Influence des quantités de réactifs en présence.

Nous avons procédé à deux séries d'essais ; l'une avec une molécule gramme de Sb_2O_3 mise en présence de 2,3 ou 4 molé-

cules-gramme de CaO ; l'autre avec 1 molécule-gramme de CaO mise en présence de 2,3 ou 4 molécules-gramme de Sb_2O_3 .

Mode opératoire : L'essai se fait comme précédemment. Dès que le galvanomètre G2 indique que la réaction est déclanchée le chauffage est régié de telle sorte que la température du tour ne dépasse pas 530° . Après égalisation des températures (4 minutes environs) tout chauffage est arrêté.

On laisse ensuite refroidir un peu la masse avant d'ouvrir.

Dosage de Sb_2O_3 et CaO .

Ce dosage se fait par différence en dosant les deux oxydes n'ayant pas réagis. Cette méthode a nécessité une mise au point technique. En effet si nous reprenons la masse par l'eau pure nous trouvons 97% Sb_2O_3 et 98% de CaO n'ayant pas réagis. Faut-il en conclure que le corps dont la formation est évidente à 490° se décompose par le refroidissement ou par l'eau ?

Nous savons que les solutions alcalines faibles, ne dépassant pas 3% ne dissolvent pas Sb_2O_3 . Ce fait ressort de nos courbes de dissolutions données dans la première partie de ce travail.

Dès lors en rapprochant ce fait de celui constaté à propos des antimonites alcalins qui nécessitent un excès d'ions OH pour subsister, nous avons fait les analyses suivantes :

Chauffage de 1/100 molécule-gramme de Sb_2O_3 avec 1/100 molécule-gramme de CaO .

Reprise de la masse chauffée par :

eau bouillante	97,1% Sb_2O_3	98,0% CaO
solution de KOH à 1%	93,4	94,1
solution de KOH à 2%	86,97	89,21
solution de KOH à 3%	86,95	89,25

Mais ces résultats ne se maintiennent que s'il y a au moins 300 cc. de solution à 2% pour 1/100 molécule-gramme de chaque oxyde chauffé. En effet :

Reprise de 1/100 molécule-gramme de Sb_2O_3 et 1/100 molécule gramme de CaO chauffée à $490-530^\circ$, par

100 cc. de solution de KOH à 2%	91,4% Sb_2O_3	92,9% de CaO
200 idem	90,1	92,2
250 idem	88,0	90,9
300 idem	86,91	89,27
350 idem	86,89	89,21

C'est donc une fois de plus de la concentration en ions OH que dépend la stabilité de l'antimoniaterreux éventuellement formé.

Voyons à présent si la température a une influence sur la stabilité de notre corps. Tous les essais précédents ont été faits en ouvrant le four et en jetant le contenu dans la solution alcaline lorsque le galvanomètre marquait encore 250° environ. Faisons maintenant un essai en laissant refroidir complètement le four avant d'en reprendre le contenu par la solution d'alcali à 2% et dosons nos constituants.

Nous trouvons : 88,1% de Sb_2O_3 et 89,3% de CaO .

Il est donc prouvé que le refroidissement provoque un commencement de décomposition et il faut en conclure que ce corps n'est vraiment stable qu'à chaud s'il est à l'état libre et à froid uniquement en solution alcaline. On peut d'ailleurs en voir encore une confirmation dans le fait que si on attend quelques heures avant de faire ce dosage on trouve des valeurs encore moindres d'oxydes ayant réagi entre eux.

En résumé ce mode opératoire sera donc le suivant :

On chauffe le mélange d'oxydes d'antimoine et de calcium dans le four décrit et ce, de telle manière que les deux galvanomètres marquent la même température. À 490° environ, C2 montre brusquement marquant ainsi la réaction entre les deux oxydes. À ce moment le chauffage est réglé de telle façon que la température du four ne dépasse pas 530°, les températures ne tardent pas à s'égaliser et on coupe alors complètement le chauffage. Lorsque la température est tombée vers 250° on verse le contenu du four dans 300 cc. d'une solution de potasse caustique à 2% et chauffée à l'ébullition. On laisse refroidir, on fait passer un courant de CO_2 puis on filtre l'insoluble. On lave à l'aide d'une solution de potasse à 2% d'abord puis à l'eau distillée. Sur le filtre restent Sb_2O_3 n'ayant pas réagi et du CO_3Ca . On dissout ce dernier par un peu d' HCl dilué et on traite par une solution d'acide tartrique qui, à son tour dissout le restant du précipité soit Sb_2O_3 .

Le dosage est terminé en précipitant Ca sous forme d'oxalate et Sb par électrolyse. On obtient donc Sb_2O_3 et CaO n'ayant pas réagi, on en déduit les quantités réagissantes par différence.

Voyons à présent dans le tableau ci-dessous les essais effectués pour déterminer l'influence de la quantité de réactifs :

Nbre de mol/gr	Nbre de mol/gr	Grs de Sb ₂ O ₃	Grs de CaO	Grs de Sb ₂ O ₃ réagis ayant	Grs de CaO réagis ayant	Fract. moléc. Sb ₂ O ₃ ay. réag.	Fract. mol/gr CaO ay. réag.	% en poids de corps ay. réagis
Sb ₂ O ₃	CaO							
1/100	2/100	2,916	1,12	0,382	0,0578	13,11	10,33	10,9
1/100	3/100	2,916	1,68	0,388	0,0601	13,29	10,67	9,7
1/100	4/100	2,916	2,24	0,416	0,0610	14,24	11,05	9,5
2/200	1/100	5,832	0,56	0,430	0,0612	14,40	11,15	7,7
3/100	1/100	8,748	0,56	0,442	0,0619	15,17	11,21	5,4
4/100	1/100	11,664	0,56	0,440	0,0616	15,16	11,09	4,4

Dans les trois premiers essais effectués c'est la quantité de Sb₂O₃ qui ne varie pas et celle de CaO qui augmente. Dans les trois derniers c'est l'inverse qui se produit.

A l'examen de ces chiffres nous pouvons remarquer que :

1) Un excès de l'un ou l'autre oxyde favorise la formation d'une quantité plus grande d'antimonite de calcium.

2) Le rapport des quantités des oxydes en mélange semble être dans ce cas de 4 à 1.

3) Le rendement optimum est donné par le mélange équimoléculaire puisque le rapport des poids d'oxyde ayant réagis à deux de ceux mis en œuvre est le plus grand.

4) Les quantités réagissantes entre elles étant faibles par rapport aux quantités mises en œuvre, la réaction est limitée par la réaction inverse.

Influence de la température sur le rendement de la réaction :

L'opération est conduite comme dans le cas précédent. Toutefois, dès que le galvanomètre G2 marque l'entrée en réaction des oxydes, le réglage du four est modifié de façon à ce que la température ne monte pas au-delà de la limite fixée pour l'essai en cours : mélange équimoléculaire de Sb₂O₃ et CaO : (1/100 mol/gr. de chaque).

Température	Grs de Sb2O3 ayant réagi	Grs de CaO ayant réagi	mol/gr % de Sb2O3 ayant réagi	mol/gr % de CaO ayant réagi
550	0,384	0,0595	13,18	10,80
600	0,396	0,0596	13,60	10,81
650	0,409	0,0604	14,01	11,00
700	0,400	0,0601	13,78	10,94
750	0,324	0,0546	11,10	9,90

Ces chiffres permettent de constater que c'est aux environs de 650° que la réaction est la plus complète et que la stabilité du corps qui prend naissance s'étend jusqu'à 700°

Influence de la durée de chauffage : (température 650°.)

Temps (minutes)	Grs de Sb2O3 ayant réagi	Grs de CaO ayant réagi	mol/gr % de Sb2O3 ayant réagi	mol/gr % de CaO ayant réagi
5	0,407	0,0608	13,99	11,02
10	0,416	0,0609	14,30	11,03
15	0,431	0,0617	14,80	11,19
20	0,433	0,0621	14,85	11,13
25	0,430	0,0623	14,82	11,15
30	0,435	0,0620	14,86	11,13

15 minutes suffisent donc à 650° pour atteindre la quantité maxima réagissante. En résumé, les conditions optima de réaction sont : mélange équimoléculaire des oxydes, chauffage à 650° pendant 15 minutes.

Le produit formé est stable à la température ordinaire en présence d'un excès d'ion OH.

Enfin la zone de stabilité paraît s'étendre de 250° à 700°.

Mais de tous les dosages effectués, il ressort que les quantités réagissantes de Sb2O3 et CaO ne sont pas équimoléculaires. Il y a en effet toujours un peu plus de Sb2O3 qui réagit que de CaO et ce dans la proportion d'environ 1,35 à 1, autrement dit de 4 à 3. Des lors deux hypothèses sont en présence :

1) 8 molécules de Sb2O3 réagissent sur 6 de CaO



Ce dernier corps tout à fait indéterminé devrait avoir son anti-moine tétravalent.

2) Il n'y a pas de réaction entre les oxydes, nous avons observé un simple phénomène d'ionisation.

Pour résoudre ce problème il fallait en quelque sorte disséquer la molécule de corps supposé formé pour en dégager la structure. Ceci peut être demandé aux rayons X et on trouvera ci-dessous les résultats de nos essais.

Examen des produits chauffés à l'aide des Rayons X.

Rappel : On sait que lorsqu'une radiation monochromatique primaire provenant d'une lampe à rayons de Röntgen est diffusée par une substance se trouvant dans son chemin, elle se partage en deux radiations qui se traduisent dans le spectre par l'existence de deux lignes, une ligne non modifiée, dont la longueur d'onde est celle de la radiation primaire, et une ligne modifiée dont la longueur d'onde est plus grande que celle de la radiation primaire.

On démontre que l'accroissement de longueur d'onde $\lambda - \lambda_0$ de la ligne modifiée est lié à l'angle θ de la direction incidente avec la direction du faisceau diffusé par la relation :

$$\lambda - \lambda_0 = \gamma(1 - \cos \theta) \text{ ou } \gamma = \frac{h}{M.C} = 0,0242 \text{ \AA}$$

h = constante de Planck = $6,55 \cdot 10^{-27}$.

M = Masse de l'électron.

C = vitesse de la lumière.

L'appareil dont nous nous sommes servi est du modèle à électroscope à feuille d'or. Le maniement en est plus long que la photographique mais la précision en est meilleure. La lampe est à anticathode de molybdène. λ de la radiation K du molybdène = 0,71 Å.

Voici les constantes trouvées dans les tables de CaO et Sb₂O₃
CaO : Å = 4,799 (Erich Rumpf. Ann. physik 1928-87-595).

Sb₂O₃ : Å = 11,14 (Dehlinger et Glocker Zeits. für anorg. chemie 1927-165-41).

a exprime en Å (10^{-8} CM) les dimensions des arrêtes de la

maille cristalline du corps envisagé. Les deux oxydes envisagés dans notre cas appartiennent au système cubique.

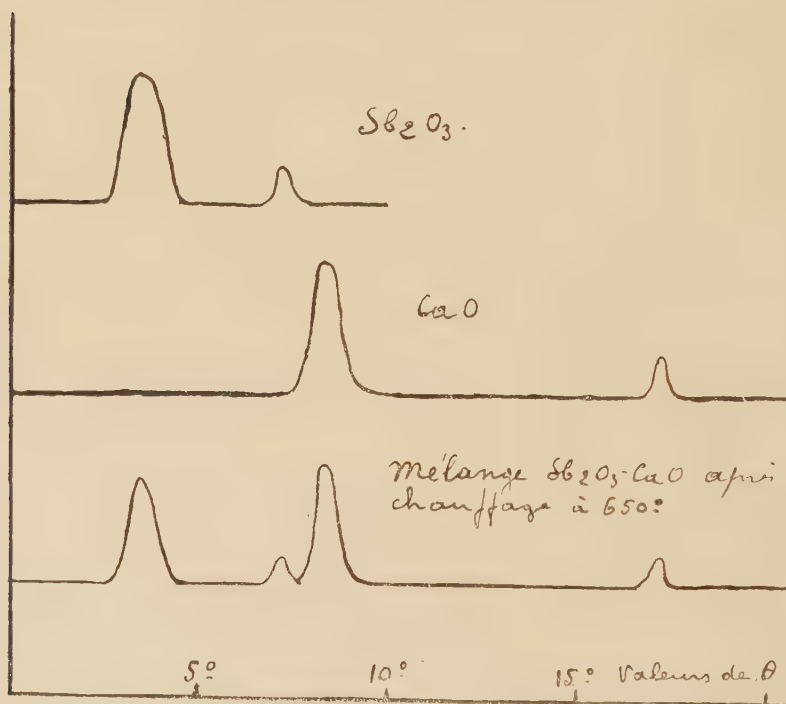
Cette valeur est liée à celle de l'angle θ par la relation :

$$a \sin \theta = n\lambda$$

*
**

Pour voir si nous avons affaire à un composé réellement différent et caractéristique, il suffit d'examiner les produits après chauffage au four et voir si nous y obtenons de nouvelles radiations.

On trouvera ci-dessous le résultat de nos essais.



Le premier graphique représente le spectre X de Sb_2O_3 pour la raie K du molybdène. Nous observons deux maxima : pour $\theta = 3^\circ 39'$ et pour $\theta = 7^\circ 18'$. Ces angles donnent respectivement comme valeurs de leurs sinus 0,0637 et 0,127. Sachant que

$$a = \frac{n \lambda}{\sin \theta}$$

nous tirons de cette formule les valeurs $a = 11,14$ et $11,18$, valeur qui correspondent bien avec celle de $11,14$ donnée par les auteurs cités plus haut.

Le deuxième graphique représente le spectre X de CaO pour la raie $K\alpha$ du molybdène. Les maxima observés se trouvent aux valeurs $\theta = 8^{\circ}30'$ et $17^{\circ}20'$. Les valeurs des sinus correspondants sont respectivement de $0,148$ et $0,298$.

Appliquant la formule ci-dessus on trouve $a = 4,795$ et $4,798$ valeurs en bonne concordance avec celle de $4,799$ citée ci-dessus..

Le troisième graphique, enfin, représente le spectre X du mélange équimoléculaire Sb_2O_3 -CaO ayant subi au four un traitement dans les conditions les plus favorables déterminées plus haut, c'est-à-dire chauffage à la température de 650° pendant $15'$. L'examen s'est fait immédiatement à la sortie du four.

L'examen du graphique obtenu ne révèle aucune autre raie que celles des constituants du mélange initial. Aucune nouvelle maille cristalline ne s'est formée, aucune n'a été modifiée.

Nous devons forcément en conclure à la non existence ici d'antimonites alcalino terreux.

Il est donc à présumer que ces corps ne peuvent exister que dans des conditions toutes spéciales, c'est-à-dire en solution alcaline.

Ils ne subsistent en solution concentrée qu'en présence d'un excès d'ions OH apportés par la soude ou la potasse caustique. Ils se comportent exactement comme les antimonites alcalins et la théorie émise sur leur stabilité leur est applicable.

Etude du tétr oxyde d'antimoine hydrate

En précipitant par un acide la solution aqueuse d'un sel d'antimoine on obtient un précipité qui contient, outre l'oxyde correspondant une certaine quantité d'eau. De nombreux auteurs ont cru avoir ainsi préparé une série d'hydrates contenant de 1 à 5 molécules d'eau par molécule d'oxyde. Les essais entrepris dans cette voie par différents chimistes tels Jander, Simon et Poehlman ont démontré qu'il n'existait pas d'hydrate défini du trioxyde

et du pentoxyde d'antimoine. Ils précipitent une solution d'émétique aux trois températures de 0°, 40° et 100° et obtiennent des oxydes hydratés qui, séchés à 105° ont comme formule :

Précipitation à 0° : Sb_2O_3 — 2,97 H_2O

40° : Sb_2O_3 — 2,11 H_2O

100° : Sb_2O_3 — 1,32 H_2O

En précipitation une solution d'antimoniate de potassium aux trois températures de 0°, 60°, 100° ils obtiennent après séchage à 105°

précipitation à 0° : Sb_2O_5 — 2,43 H_2O

60° : Sb_2O_5 — 1,02 H_2O

100° : Sb_2O_5 — 0,45 H_2O

Traçant les courbes d'hydratation et de déshydratation de ces hydrates ils ont remarqué que les isothermes obtenues avaient la forme de courbes d'hystérésis du fer et que aucun palier n'y marquant l'existence d'un hydrate, l'eau entraînée dans la précipitation ets de l'eau adsorbée. On peut d'ailleurs la remplacer par de l'alcool. Les hydrates du tétr oxyde feront l'objet des pages suivantes.

Pour obtenir les hydrates du tétr oxyde nous avons fondu de la potasse caustique dans un creuset de platine et y avons ajouté peu à peu l'oxyde en ne dépassant pas 1 gr. pour 10 grs d'alcali. Après refroidissement on traite la masse en fusion par l'eau. Une partie de Sb_2O_4 ne se dissout pas. Après filtration on ajoute brusquement un excès d'acide chlorhydrique, Sb_2O_4 hydraté se précipite. Si on ajoutait l'acide peu à peu, il se formerait un précipité gelatineux extrêmement lent à filtrer. On filtre, on lave à l'eau et on sèche à 105° à l'étuve électrique. Cette température chasse l'eau qui mouille le précipité mais ne chasse pas l'eau adsorbée. Pour chasser cette dernière il faut chauffer quelques minutes au-dessus de 250°.

Nous avons obtenu :

en précipitant à 0° : Sb_2O_4 — 2,93 H_2O

40° : Sb_2O_4 — 1,68 H_2O

100° : Sb_2O_4 — 1,11 H_2O

Voici une série de mesures qui permettent de constater que l'eau adsorbée n'est pas volatilisée à 105°.

Durée de chauffage : 10 minutes.

à 150° il reste 2,87 mol/gr H₂O par mol/gr de Sb₂O₄

200°	»	2,01	»	»
220°	»	1,20	»	»
230°	»	0,68	»	»
240°	»	0,21	»	»
250°	»	0	»	»

Pour isoler un hydrate défini du tétr oxyde d'antimoine nous avons placé l'hydrate précipité à 0° contenant 2,93 mol/gr H₂O dans un petit dessicateur à vide dans lequel on place de l'acide sulfurique de concentration croissante pour faire la courbe de déshydratation, puis de l'acide de concentration décroissante pour faire la courbe d'hydratation. Le vide est fait dans le dessicateur qu'on place dans un thermostat réglé à 20°

Le vide dans le dessicateur est mesuré au moyen d'un manomètre à mercure. La tension de vapeur du mélange est déduite de la formule suivante, connue :

$$P' = P \left(1 - \frac{nM}{N M - nm} \right)$$

Dans cette formule :

P' = tension de vapeur du mélange ;

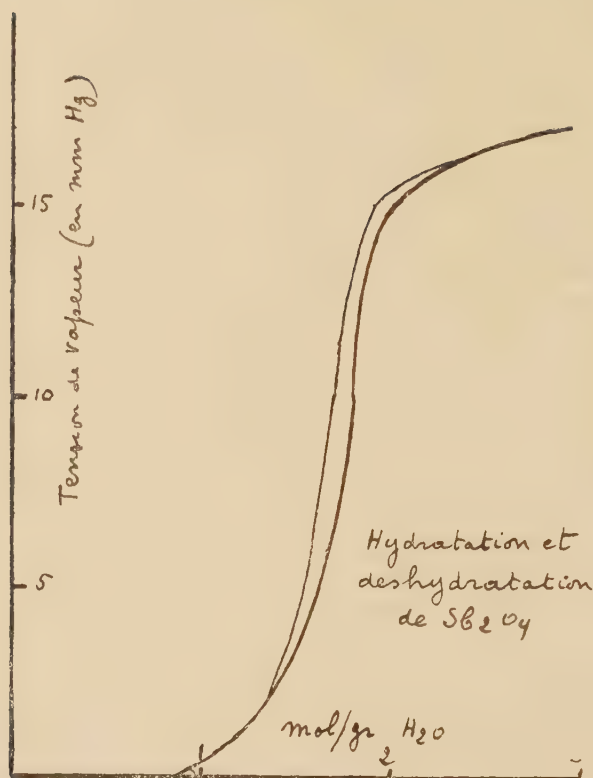
P = pression dans le dessicateur (mesurée au manomètre) ;

n et N respectivement les nombres de molécules de l'eau et de l'acide ;

m et M respectivement les poids moléculaires de l'eau et de l'acide.

Densité du mélange eau-acide	Tension de vapeur du mélange	Poids de la substance (en grs)	Eau contenue dans le précipité	
			en grs	en mol/grs
eau pure	17	3,604	0,528	2,93
1,210	15	3,438	0,362	2,01
1,295	10	3,404	0,328	1,82
1,403	6	3,373	0,297	1,65
1,509	3	3,337	0,261	1,45
1,840	0	3,226	0,150	0,83

Les valeurs données ci-dessus sont chacune la moyenne de trois mesures. Elles représentent la déshydratation de l'oxyde hydraté.



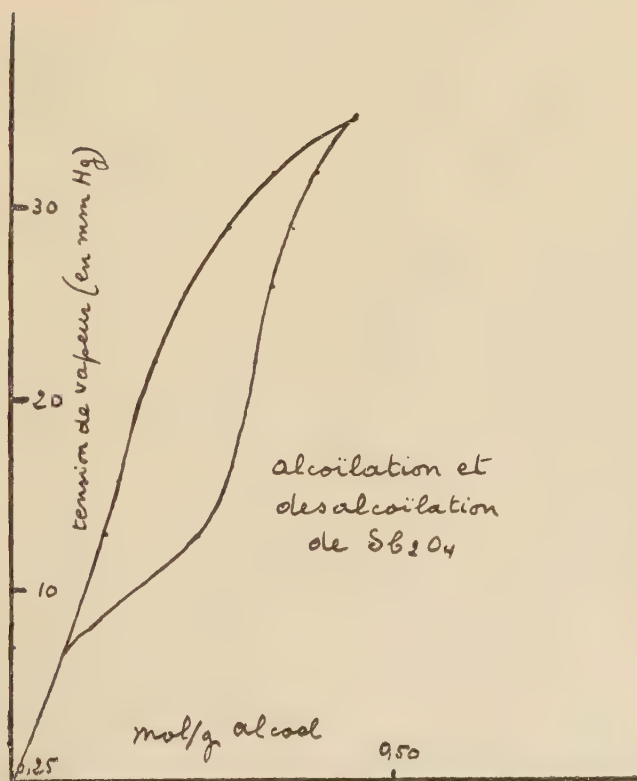
Réhydratation du tétr oxyde d'antimoine.

Densité du mélange eau-acide	Tension de vapeur du mélange	Poids de la substance (en grs)	Eau contenue dans le précipité	
			en grs	en mol/grs
1,840	0	3,220	0,150	0,83
1,509	3	3,330	0,254	1,41
1,403	6	3,362	0,286	1,59
1,295	10	3,381	0,305	1,69
1,210	15	3,421	0,345	1,92
eau pure	17	3,604	0,528	2,93

Portons les valeurs indiquées sur les tableaux ci-dessus et examinons les courbes ainsi obtenues. Elles nous enseignent qu'il n'y a pas d'hydrate défini du tétr oxyde, sans quoi un palier existerait qui nous en révélerait l'existence. L'eau fixée sur la molécule ne paraît donc pas en faire partie. S'il en est ainsi, il faut

pouvoir la remplacer par de l'alcool. Pour faire ces essais nous avons fait usage du même appareillage que pour les essais ci-dessus en remplaçant simplement l'acide sulfurique par un mélange alcool absolu-glycérine.

% alcool dans le mélange alcool/glycer.	Tension de vap. du mélange (en mm. de Hg.)	Poids subst. en grammes	Eau contenue dans le précipité	
			en grs	en mol/grs
2	7	3,208	0,132	0,287
8	13	3,222	0,146	0,315
20	22	3,234	0,158	0,342
40	26	3,244	0,168	0,365
60	29	3,254	0,178	0,385
80	32	3,270	0,194	0,420
100	35	3,295	0,219	0,475



% alcool dans le mélange alcool/glycer.	Tension de vap. du mélange (en mm. de Hg.)	Poids subst. en grammes	Eau contenue dans le précipité	
			en grs	en mol/grs
100	35	3,295	0,219	0,475
80	32	3,283	0,207	0,447
60	29	3,275	0,199	0,431
40	26	3,269	0,193	0,420
20	22	3,265	0,189	0,412
8	13	3,249	0,173	0,372
2	7	3,208	0,132	0,287

Comme nous le voyons il n'y a ici non plus, aucun hydrate défini. L'eau est simplement remplacé par de l'alcool. Nous avons enfin essayé d'isoler un hydrate par la méthode de *Willstatters*.

Le précipité de Sb_2O_4 hydraté (10 grs) est lavé avec 5 fois 100 cc. d'acétone exempt d'eau par simple décantation, le précipité se rassemblant très rapidement dans le fond du vase. On lave ensuite 4 fois avec de l'éther distillé en présence de sodium. Le précipité se dépose en quelques secondes. On le place ensuite dans un dessiccateur à vide relié à une bonne pompe à vide et le vide maintenu pendant 2 heures pour éliminer les dernières traces d'éther.

Sur une prise on dose l'antimoine. Nous avons effectué trois mesures : elles conduisent toutes au même résultat : le précipité obtenu est du tétr oxyde anhydre.

Nous pouvons donc conclure avec sûreté que les hydrates du tétr oxyde d'antimoine n'existent pas. Il n'existe que du tétr oxyde hydraté et l'eau d'hydratation est de l'eau adsorbée.

Etude de l'adsorption des électrolytes par les oxydes d'antimoine.

Nous avons vu dans la deuxième partie de ce travail que les solutions de potasse et de soude diluées ne donnaient aucune réaction chimique avec les oxydes d'antimoine mais que nous avons constaté la présence de phénomène d'adsorption. Nous allons examiner successivement quelques considérations d'ordre général sur l'adsorption, puis les différents facteurs influençant les phénomènes d'adsorption et nous terminerons cette partie par l'application de différentes formules aux phénomènes que nous aurons mesurés.

1) *Généralités :*

On dit qu'il y a adsorption chaque fois que des atomes, des molécules, des ions ou des micelles se condensent à la surface de séparation de deux phases sans qu'il y ait formation de composés chimiques définis.

L'adsorption est un phénomène de tension superficielle. Mais la nature des forces qui le régissent n'est pas bien connue à l'heure présente car nous ignorons la valeur du champ régnant au voisinage d'un des édifices complexes qui constituent les atomes, les ions et les molécules. *Haber* d'une part et *Langmuir* de l'autre ont montré que ces forces peuvent, suivant les conditions de l'expérience, provoquer des phénomènes soit physiques, soit chimiques. Et elles peuvent tout aussi bien maintenir la cohésion de l'édifice cristallin du sel gemme ou réunir un ion Na^+ et un ion Cl^- en une molécule NaCl . En résumé il importe peu, pour ces auteurs, de savoir si les forces intervenant dans l'adsorption sont physiques ou chimiques puisque la cohésion, l'adsorption et l'affinité chimique auraient à la base une cause commune.

Elles résulteraient toutes trois d'actions dont le mécanisme dépend de la structure des particules en présence et de leur distribution dans l'espace. Comme nous ne disposons que d'un nombre très restreint de données sur ces forces, nous ne pouvons que constater le phénomène et essayer autant que possible d'établir les lois qui le régissent.

Dans les cas qui nous occupent, la réaction de formation des antimonites et des antimoniates ne se produit qu'à partir d'une certaine concentration déterminée dans chaque cas. Aux concen-

trations plus faibles nous constatons uniquement des phénomènes d'adsorption. Nous pouvons en déduire que, dans l'hypothèse de *Haber* et de *Langmuir* la valeur des forces d'attraction mises en jeu est fonction de la concentration en alcali. Leur valeur, aux concentrations faibles ne serait suffisante que pour provoquer l'attraction des ions K^+ , Na^+ et OH^- sur la surface de l'oxyde d'antimoine et que l'augmentation de leur valeur par accroissement de la concentration réaliserait les conditions nécessaires au déclenchement de la réaction chimique. Nos expériences ont montré que cette réaction était elle-même fonction de la concentration.

Comment les corps adsorbés sont-ils fixés sur les corps adsorbant ? Ici deux théories sont en opposition. L'une, la plus généralement admise, admet que l'épaisseur de la couche adsorbée est d'un diamètre moléculaire, donc qu'elle est monomoléculaire. L'autre, admet que l'épaisseur de la couche adsorbée est de plusieurs diamètres moléculaires, donc qu'elle est plurimoléculaire.

Mais divers auteurs ont constaté que l'adsorption peut modifier profondément les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbé contrairement à ce qui se passerait si le solide s'entourait simplement d'une couche d'ions ou de molécules.

Par exemple, d'après *Langmuir*, l'oxygène absorbé par un filament de tungstène n'est plus capable de réagir avec l'hydrogène atomique, ni avec l'oxyde de carbone et de même d'après *Aharani* et *Simon* la susceptibilité magnétique d'un gaz adsorbé diffère de celle du gaz libre. *Langmuir* a établi que l'hydrogène, l'oxygène et le cyanogène fixés par le tungstène, le molybdène ou le platine ont sur l'action catalytique et sur l'effet thermoionique de ces métaux une influence beaucoup trop grande pour être expliquée par un simple phénomène de condensation physique. Il faut donc admettre que le gaz et le solide sont séparés par une pellicule douée de propriétés spécifiques. Cette pellicule semble d'épaisseur monomoléculaire, et cette conclusion se base sur de nombreux résultats expérimentaux.

Tous se ramènent à ceci :

Une substance adsorbée par un adsorbant de structure bien définie donne des valeurs d'adsorption telles, que la quantité maxima se fixant sur un Cm^2 de surface adsorbante était égale ou inférieurs à ce qu'exigerait la formation d'une pellicule mono-

moléculaire continue. *Perrin* et *Van der Grinten* indépendamment l'un de l'autre, admettent qu'il n'existe pas de couche plurimoléculaire. Cette saturation de la surface adsorbante se manifestera par l'existence d'un maximum dans la courbe d'adsorption caractérisé par le fait que la concentration de la solution pourra augmenter indéfiniment sans influencer la valeur maxima ainsi atteinte de la quantité adsorbée par la surface adsorbante. S'il en est ainsi, les phénomènes d'adsorption doivent être réversibles et l'équilibre peut être atteint soit par adsorption soit par désorption.

Mode opératoire d'adsorption

Matériel employé : Nous avons fait usage de deux thermostats, l'un réglé à 20° et l'autre à 40°. L'échauffage est assuré électriquement et les régulateurs nous garantissent une constance de la température à 0,2 degré près.

Quant à la verrerie, elle est en *Pirex* ou en *Boromica*, les pipettes et burettes ont toutes été soigneusement contrôlées.

Conservations des solutions et de l'eau de conductivité :

Ces réactifs ont été conservés dans des bouteilles en *Pyrex* bouchées par un bouchon de liège entouré de papier d'étain, et placées dans une armoire à l'obscurité.

Conservation des oxydes d'antimoine : Dans des poudriers en *Pyrex* bouchés de la même manière que les flacons de solutions.

Technique expérimentale : Nous avons toujours adsorbé 100 cc. de solution d'électrolyte par 1/100 molécule gramme d'oxyde.

L'oxyde d'antimoine porté pendant deux heures à la température de 110° à l'étuve électrique est mis à refroidir dans un dessiccateur à acide sulfurique ou à chlorure calcique, puis après pesée du poids à mettre en œuvre, introduit dans les éprouvettes en *Boromica*. Ensuite, le liquide à adsorber est versé à la pipette contrôlée. L'ensemble est placé au thermostat et l'agitation est maintenue pendant six heures. Ce temps a été déterminé pour chaque oxyde et chaque électrolyte par des mesures faites de 1/2 heure en 1/2 heures. Ces essais nous ont montrés que le

temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre variait de 4,30H à 5 H. L'agitation dans les éprouvette d'adsorption se fait par barbotages d'air. Le montage comprend :

1° Une éprouvette identique aux éprouvettes d'adsorption et contenant de l'eau distillée et placée dans le thermostat. Elle sert à éviter les pertes en eau par évaporation en saturant l'air de barbotage.

2° 3 éprouvettes d'adsorption.

Les éprouvettes sont reliées en série par leurs tubes plongeurs et l'air y circule par aspiration à la trompe à eau. Avant de pénétrer dans le thermostat il passe dans deux flacons laveurs contenant une solution concentrée de potasse caustique pour absorber l'anhydride carbonique qu'il contient.

Après adsorption l'éprouvette est retirée du thermostat et le contenu en est filtré sur un filtre en verre d'Iéna 1G5.

On prélève 500 cc. du filtrat à la pipette contrôlée. Dans ces 50 cc. on verse à l'aide d'une pipette contrôlée de 25 cc. le réactif approprié (HCl, KOH, NO_3Ag) et de titre tel qu'il neutralise environ les $\frac{4}{5}$ de l'électrolyte non adsorbé. Ce titre a donc été déterminé dans chaque cas par un essais préliminaire. La titration est terminée à la burette contrôlée avec du réactif N/100. Toutes les titrations ont été faites en présence de témoins et en employant comme indicateurs suivant les cas, du méthylorange ou du chromate de potassium.

Remarquons bien que nous titrons l'électrolyte non adsorbé et que c'est par différence que nous déduisons la quatité adsorbée. Ce mode opératoire de dosage est simple et rapide. Il n'y a pas lieu d'avoir recours à des méthodes compliquées et plus précises. En effet, les mesures d'adsorption ne se reproduisent qu'à 1,5 ou 2% près. Nous allons voir que l'erreur commise par l'emploi de la méthode titrimétrique est bien au-dessous de cette approximation.

Erreurs de mesures

L'erreur maxima de nos pipettes et de nos burettes contrôlées étant inférieure à 0,05 cc. par instrument, l'erreur totale relative que nous commettrons pourra se calculer de la manière suivante :

Dans chaque titration nous employons 2 pipettes et une burette

- 1) Prélèvement de 50 cc. destinés à la titration ;
- 2) Ajoute de 25 cc. de réactif à la pipette (maximum N/10)
- 3) Ajoute de x cc. de réactif N/100 à la burette.

Erreur relative sur le volume :

$$\Delta = \frac{0,05}{50} + \frac{0,05}{25} + \frac{0,05}{x} = 0,003 + \frac{0,05}{x}$$

et si nous exprimons cette erreur en milligrammes d'électrolyte, nous aurons la relation suivante :

$$\Delta' = 0,001 \frac{M}{Y} + 0,002 \frac{M}{Y'} + \frac{0,05}{x} \frac{M}{Y}$$

M exprime le poids moléculaire de l'électrolyte soumis à l'adsorption et 1/Y la fraction moléculaire contenue dans un litre de la solution envisagée.

Le calcul de cette erreur dans chaque cas nous a montré qu'elle ne dépassait jamais 0,2%.

Nous venons de voir quelle précision offrait le mode opératoire suivi pour doser les électrolyses absorbés, nous allons examiner à présent la précision et la reproductibilité des mesures d'adsorption proprement dites.

Précision et reproductibilité des mesures.

Voyons tout d'abord l'influence de l'agitation. Nous avons, pour cela, adsorbé une solution de KOH par Sb₂O₃ sans agitation et avec agitation par barbotage d'air comme nous l'avons décrit. Voici les résultats que nous avons obtenus, chaque chiffre donné ci-dessus étant la moyenne de trois essais.

Milligr. de KOH dans 100 cc. solution	Milligr. de KOH adsorbés à 20° avec agitation	Milligr. de KOH adsorbés à 20° sans agitation
84	12,4	12,5
448	20,0	20,0

Mais, si ces valeurs sont bien concordantes l'équilibre sans agitation a été beaucoup plus long à atteindre qu'avec agitation. Nous donnons ci-dessous un tableau dans lequel on verra la variation de la concentration d'une solution de SO₄H₂ de 1/2 h. en 1/2 h. avec et sans agitation. Corps adsorbant Sb₂O₅. Température d'adsorption : 20°

Milligr. de SO_4H_2
dans 100 cc.
de solution

AVEC AGITATION

	3H	3H1/2	4H	4H1/2	5H	5H1/2	6H	6H1/2	7H
294	29,9	32,1	32,8	33,5	33,7	33,5	33,6	33,7	33,7

SANS AGITATION

	6H1/2	7H	7H1/2	8H	8H1/2	9H	9H1/2	10H	10H1/2
294	26,1	28,0	29,1	30,2	31,8	32,6	33,0	33,4	33,7

L'agitation a donc une influence accélératrice sur les phénomènes d'adsorption mais n'influe en aucune manière sur leur valeurs limites.

Reproductibilité des mesures.

Pour se rendre compte de la reproductibilité des essais, il suffit d'examiner le tableau ci-dessous :

Rappelons que toute mesure d'adsorption effectuée au cours de ce travail a été faite en triple et que le chiffre donné pour chaque mesure est donc la moyenne de trois expériences. Le tableau ci-dessous donne les résultats de chacun des trois essais et la valeur de la moyenne relativement à l'adsorption de la potasse par le tétr oxyde d'antimoine Sb_2O_4 à 20°C .

Mmgr. de KOH
dans 100 cc.
de solution

milligrammes de KOH adsorbés à 20°C .

	1 ^r essais	2 ^e essais	3 ^e essais	moyenne
56	9,9	10,1	10,1	10,0
84	13,3	13,0	13,1	13,1
112	16,3	16,1	16,2	16,2
168	21,1	21,2	21,3	21,2
224	23,7	24,2	24,1	24,0
280	26,6	26,3	26,4	26,4
336	28,3	28,2	28,0	28,2
448	29,9	29,5	29,5	29,6
560	30,6	30,5	30,6	30,6

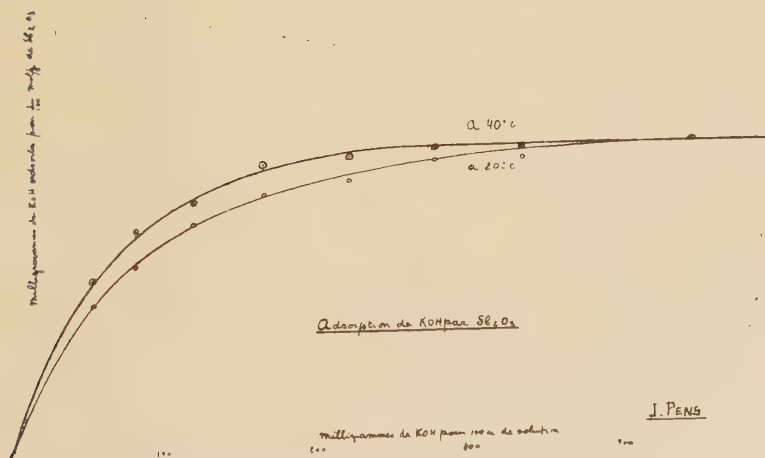
En prenant la valeur absolue des écarts maxima, nous voyons qu'ils n'excèdent jamais 0,4 mmgrs, soit, dans le cas le plus défavorable 1,66%, valeur très bonne en adsorption.

Adsorption de KOH

Adsorption de NaOH

par le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3

Milligr. de KOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de KOH adsorbés à 20°C	Milligr. de KOH adsorbés à 40°C	Milligr. de NaOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaOH adsorbés à 20°C	Milligr. de NaOH adsorbés à 40°C
56	10,0	11,6	40	7,8	9,0
84	12,4	14,8	80	11,2	14,3
112	15,1	16,6	120	14,0	16,5
168	17,0	19,0	160	15,5	17,6
224	17,9	19,4	200	16,3	18,2
280	19,1	19,9	240	17,4	18,4
336	19,1	19,9	280	17,6	18,3
448	20,0	20,2	320	18,0	18,7
560	20,2	20,1	360	18,8	18,5
			400	18,6	18,4



Adsorption de HCl

Adsorption de SO₄H₂

par le trioxyde d'antimoine Sb₂O₃

Milligr. de HCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de HCl adsorbés à 20°C	Milligr. de HCl adsorbés à 40°C	Milligr. de SO ₄ H ₂ dans 100 cc. de solution	Milligr. de SO ₄ H ₂ adsorbés à 20°C	Milligr. de SO ₄ H ₂ adsorbés à 40°C
36,4	6,6	9,8	49	7,2	9,2
72,2	13,1	15,8	98	12,3	13,7
109,3	16,8	17,7	147	15,9	17,3
145,8	18,4	19,2	196	17,8	18,3
182,2	20,1	21,4	245	18,8	19,5
218,6	20,8	21,1	294	19,4	20,4
255,1	22,2	22,0	343	20,6	21,0
291,6	22,6	22,1	392	20,3	20,9
328,0	22,4	22,6	441	20,8	20,9
364,5	22,6	22,7	490	20,7	21,2

Adsorption de KCl

Adsorption de NaCl

par le trioxyde d'antimoine Sb₂O₃

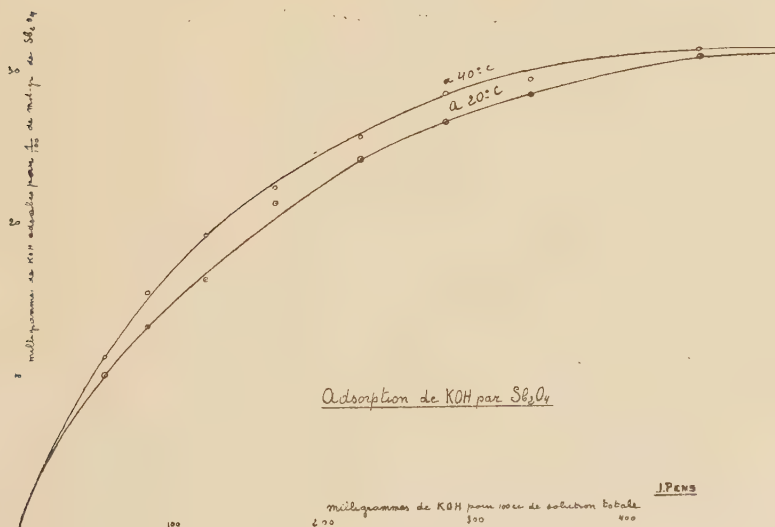
Milligr. de KCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de KCl adsorbés à 20°C	Milligr. de KCl adsorbés à 40°C	Milligr. de NaCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaCl adsorbés à 20°C	Milligr. de NaCl adsorbés à 40°C
37,2	7,7	8,6	58,4	8,9	11,7
74,5	11,0	13,8	116,9	13,5	16,6
111,7	13,3	15,7	175,3	17,3	17,8
150,2	15,0	16,8	253,8	18,1	18,8
186,2	16,6	17,6	292,2	19,1	19,3
223,4	17,0	18,4	350,7	19,0	18,7
300,4	18,1	18,3	409,1	19,3	19,0
372,4	18,6	18,1	467,6	19,0	19,0
446,8	18,6	18,5			
521,3	18,6	18,3			

Adsorption de KOH

Adsorption de NaOH

par le tetroxyde d'antimoine Sb_2O_4

Milligr. de KOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de KOH adsorbés à 20°C	Milligr. de KOH adsorbés à 40°C	Milligr. de NaOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaOH adsorbés à 20°C	Milligr. de NaOH adsorbés à 40°C
56	10,0	11,2	40	8,2	8,9
84	13,1	15,4	80	12,8	14,4
112	16,2	19,1	120	17,0	17,0
168	21,2	22,3	160	19,3	21,3
224	24,0	25,5	200	21,7	22,6
280	26,4	28,4	280	24,8	27,0
336	28,2	29,3	320	26,8	28,6
448	29,6	31,2	360	27,7	29,0
560	30,6	30,8	400	28,7	29,2



Adsorption de HCl

Adsorption de SO_4H_2

par le tetroxyde d'antimoine Sb_2O_4

Milligr. de HCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de HCl adsorbés à 20°C	Milligr. de HCl adsorbés à 40°C	Milligr. de SO_4H_2 dans 100 cc. de solution	Milligr. de SO_4H_2 adsorbés à 20°C	Milligr. de SO_4H_2 adsorbés à 40°C
36,4	10,2	12,8	49	8,6	8,9
72,9	16,6	20,8	98	14,2	14,8
109,3	20,2	25,4	147	18,5	20,8
145,8	23,8	26,8	196	21,5	23,7
182,2	25,7	28,6	245	23,8	25,9
218,6	27,4	29,2	294	25,8	27,1
291,6	29,1	30,3	343	27,4	29,0
364,5	30,6	30,9	392	28,3	29,6
			490	29,7	29,8



Adsorption de KCl

Adsorption de NaCl

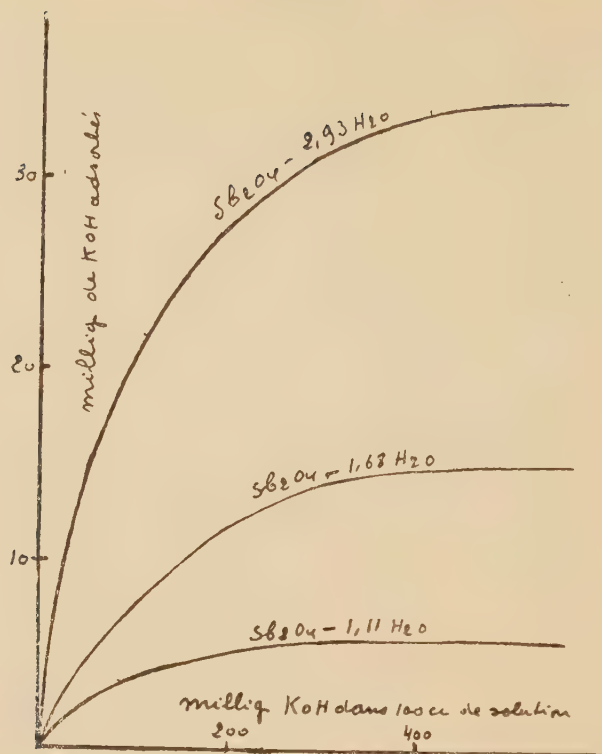
par le tetroxyde d'antimoine Sb_2O_4

Milligr. de KCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de KCl adsorbés à 20°C	Milligr. de KCl adsorbés à 40°C	Milligr. de NaCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaCl adsorbés à 20°C	Milligr. de NaCl adsorbés à 40°C
27,2	7,6	11,0	58,4	11,4	14,6
74,5	14,2	17,7	116,9	18,0	19,5
111,7	17,3	20,4	175,3	22,8	23,6
150,2	20,0	22,7	233,8	24,4	26,7
186,2	22,2	24,9	292,2	26,3	27,9
223,4	24,0	25,9	350,7	27,6	28,7
300,4	26,8	27,7	409,1	29,1	29,2
372,4	28,0	28,0	467,6	29,2	29,0
446,8	28,5	28,3	526,0	29,0	29,2
521,3	28,8	28,5			

Adsorption de KOH par le tetroxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A 20° C.

Milligr. de KOH dans 100 cc. de solution	Milligrammes de KOH adsorbés		
	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot 2,93\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot 1,68\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot 1,11\text{H}_2\text{O}$
56	14,3	4,7	2,9
84	17,5	7,0	4,1
112	20,3	9,3	4,1
168	25,0	11,8	5,0
224	28,6	14,0	6,0
280	31,0	14,1	5,9
336	32,6	14,9	6,0
448	34,1	14,9	6,1
560	33,9	15,0	5,9

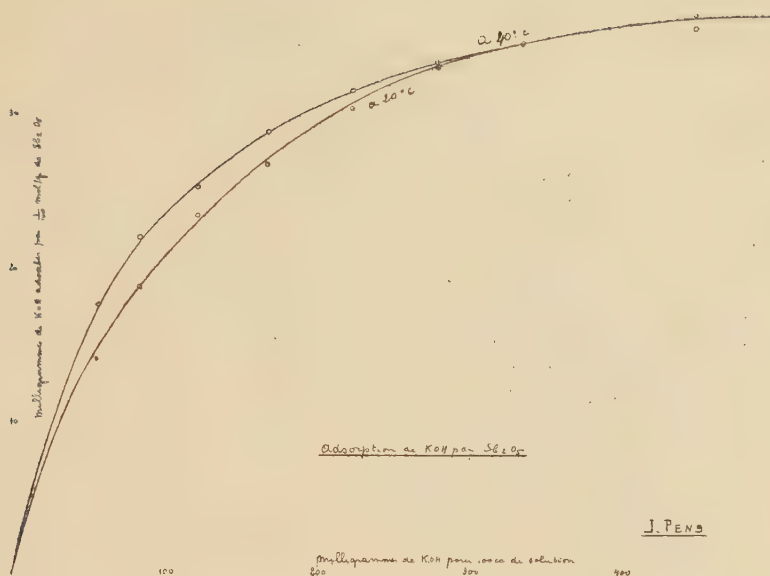


Adsorption de KOH

Adsorption de NaOH

par le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Milligr. de KOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de KOH adsorbés à 20°C	Milligr. de KOH adsorbés à 40°C	Milligr. de NaOH dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaOH adsorbés à 20°C	Milligr. de NaOH adsorbés à 40°C
56	14,2	17,9	40	11,3	12,9
84	18,9	22,2	80	19,2	20,4
112	23,6	25,4	120	23,0	25,9
168	26,9	29,0	160	26,7	29,8
224	30,5	31,7	200	30,0	32,1
280	33,5	33,5	240	31,4	32,9
336	34,8	35,5	280	33,2	34,0
448	36,4	35,7	320	34,5	35,0
560	36,2	36,2	360	35,2	35,0
			400	35,1	35,2

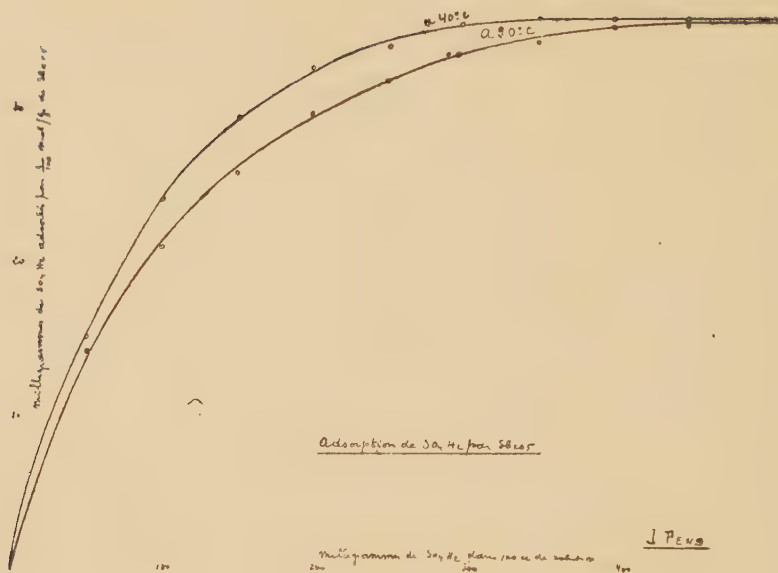


Adsorption de HCl

Adsorption de SO_4H_2

par le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Milligr. de HCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de HCl adsorbés à 20°C	Milligr. de HCl adsorbés à 40°C	Milligr. de SO_4H_2 dans 100 cc. de solution	Milligr. de SO_4H_2 adsorbés à 20°C	Milligr. de SO_4H_2 adsorbés à 40°C
36,4	10,0	12,7	49	14,3	15,2
72,9	19,0	21,1	98	21,1	24,1
109,3	24,2	27,9	147	26,0	29,6
145,8	29,3	32,7	196	29,8	32,8
182,2	31,9	34,7	245	32,0	34,2
218,6	34,2	35,6	294	33,7	35,6
255,1	36,3	36,5	343	34,5	36,0
291,6	37,0	37,2	392	35,5	36,0
328,0	37,3	37,3	441	35,5	35,9
364,5	37,3	37,3	491	36,0	36,2



Adsorption de KCl

Adsorption de NaCl

par le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Milligr. de KCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de KCl adsorbés à 20°C	Milligr. de KCl adsorbés à 40°C	Milligr. de NaCl dans 100 cc. de solution	Milligr. de NaCl adsorbés à 20°C	Milligr. de NaCl adsorbés à 40°C
37,2	10,6	13,0	58,4	15,4	17,2
74,5	17,5	21,6	116,9	22,0	26,8
111,7	23,3	27,8	175,3	27,3	30,3
150,2	26,9	30,4	233,8	31,1	32,1
186,2	28,9	33,1	292,2	33,6	33,5
223,4	31,5	33,7	350,7	34,9	35,0
300,4	33,9	34,7	409,1	35,6	35,2
372,4	34,6	34,6	467,6	35,8	35,5
446,8	35,0	35,1	526,0	35,8	35,8
521,3	34,8	35,0			

Examen et discussion des courbes d'adsorption. obtenues

Nous examinerons tout d'abord les principales formules proposées par différents auteurs pour représenter les phénomènes d'adsorption et nous choisirons parmi elles, celle qui est la plus appropriée aux résultats que nous avons obtenus.

En examinant nos courbes, nous voyons qu'elles offrent toutes la même allure générale. A l'origine l'isotherme est peu inclinée sur l'ordonnée sans lui être tangente et à mesure que la concentration (l'abscisse) croît, elle s'infléchit pour devenir horizontale à partir d'une certaine concentration. Cette valeur de C représente la saturation de notre surface adsorbante. Ce qui, mathématiquement parlant, nous conduit à dire que :

1°) Si Y croît de moins en moins vite lorsque C croît, la dérivée dY/dC sera une fonction décroissante de C.

2°) Y/C tend vers zéro lorsque C tend vers l'infini et devient infini lorsque C est égal à zéro. Mais en pratique pour $C = 0, Y = 0$ puisque lorsque $C = 0$ il n'y a pas d'adsorption. Donc toutes les courbes d'adsorption doivent passer par l'origine.

Formule de Freundlich :
$$Y = \alpha C^{\beta}$$

α et β sont des constantes variant selon la nature de l'adsorbé et de l'adsorbant, β étant toujours inférieur à 1.

Prenons-en la dérivée

$$\frac{dy}{dc} = \alpha \beta C^{(\beta-1)} = \frac{\alpha \beta}{C^{(1-\beta)}}$$

C'est une fonction décroissante de C puisque β est plus petit que 1. Le quotient :

$$\frac{y}{c} = \alpha C^{(\beta-1)} = \frac{\alpha}{C^{(1-\beta)}}$$

est aussi et pour la même raison une fonction décroissante de C. De plus elle tend vers zéro lorsque C tend vers l'infini. Mais en reprenant notre formule initiale, nous voyons que Y croît en fonction de C sans jamais atteindre la saturation du corps adsorbant.

Remarquons enfin que, dans le cas de la formule de *Freundlich* la courbe représentant $\log. Y$ en fonction de $\log. C$ est une droite.
Formule de Jean Perrin :

$$Y = \frac{Ac}{1 + Bc}$$

A et B sont des constantes liées à la nature du corps absorbant et du corps adsorbé.

Prenons-en la dérivée

$$\frac{dy}{dc} = \frac{A}{(1 + Bc)^2}$$

qui est évidemment une fonction décroissant de C. Le quotient

$$\frac{Y}{c} = \frac{A}{1 + Bc}$$

tend vers zéro lorsque C tend vers l'infini et devient égal à A lorsque C = 0. Remarquons enfin que à mesure que C croît, Y tend vers une limite égale à A/B, elle indique donc une saturation de la surface adsorbante par le corps adsorbé.

Pour vérifier si une isotherme peut être représentée par l'équation de *Perrin* il suffit de prendre l'inverse des deux membres de l'équation.

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Ac} + \frac{B}{A}$$

La courbe représentant $1/Y$ en fonction de $1/C$ est une droite.
Formule exponentielle.

$$Y = L(1 - e^{-kc})$$

Prenons-en la dérivée

$$\frac{dy}{dc} = KLe^{-kc}$$

qui est une fonction décroissante de C. Le quotient

$$\frac{y}{C} = \frac{L}{C} (1 - C^{-kc})$$

est aussi fonction décroissante de C, et tend vers zéro lorsque C tend vers l'infini. Il est maxima pour C = 0, et est alors égal à K. Y tend vers la limite L lorsque C croît indéfiniment. Cette équation marque donc, elle aussi, la saturation de la surface cristalline.

Considérons nos courbes d'adsorption d'un quelconque de nos oxydes d'antimoine dans la potasse. Nous constatons que Y, c'est-à-dire la quantité d'électrolyte adsorbé croît avec la concentration de ce même électrolyte dans la solution initiale. Mais à mesure que C croît Y croît de moins en moins vite de telle sorte que nous arrivons à un maximum représenté par la partie horizontale de notre courbe. C peut croître, Y ne croît plus. Nous avons atteint la saturation de notre surface adsorbante par une couche probablement monomoléculaire d'adsorbé. Dans nos cas la quantité d'électrolyte adsorbé est proportionnelle à la grandeur de cette surface. Remarquons bien que seules les courbes relatives à un même oxyde peuvent être comparées entre elles. En effet, nous ne connaissons pas la valeur de la surface présentée par les quantités d'oxyde mises en œuvre. Cette surface est toujours la même pour un même oxyde puisque nous n'utilisons qu'un seul et même échantillon bien défini de chaque oxyde.

La comparaison entre les trois groupes de courbes ne peut donc se faire que par leurs propriétés générale et c'est d'ailleurs cela seul qui nous occupe.

2) *Etude des différents facteurs influençant les phénomènes d'adsorption.*

Nous examinerons successivement :

- a) L'influence de la température ;
- b) L'influence de la nature de l'adsorbé ;
- c) L'adsorption équivalente des anions et des cations ;
- d) L'adsorption du solvant ;
- e) La réversibilité des équilibres d'adsorption.

a) *Influence de la température :*

Toutes nos mesures ont été affectuées aux deux températures de 20° et de 40°, tant pour chaque oxyde que pour chaque électrolyte. En examinant les courbes d'un même oxyde et d'un même électrolyte à ces deux températures, nous remarquons qu'à l'origine, les isotherme de 40° sont moins inclinées sur l'ordonnée que les isothermes de 20°, mais que la valeur de l'asymptote correspondant à la saturation de la surface est la même pour les deux

températures. Ceci incline en faveur de l'hypothèse selon laquelle les couches adsorbées sont monomoléculaires.

L'augmentation de la température a donc une action accélé-ratrice mais n'influe aucunement la valeur de la saturation.

b) *Influence de la nature de l'adsorbé :*

Nous avons adsorbé deux bases KOH et NaOH, deux acides HCl et SO_4H_2 , deux sels KCl et NaCl.

En comparant les isothermes obtenues nous voyons qu'elles offrent toutes la même allure générale et que tous nos électrolytes à l'exception de l'acide chlorhydrique, sont adsorbés en quantités équivalentes.

Chaque fois que nous avons adsorbé de l'acide chlorhydrique nous avons constaté que les isothermes, tout en offrant la même allure générale que les autres isothermes, se trouvaient toujours au-dessus de celles-ci. Il semble donc que ce corps, peut-être en raison de sa nature gazeuse, est plus fortement fixé sur la surface adsorbante que les sels dissous. Il se pourrait (mais ceci n'est qu'une simple hypothèse que nous formulons, que HCl est fixé sur l'oxyde d'antimoine de la même manière qu'un autre électrolyte avec interposition d'une couche de dissolvant. Cette couche absorbe des molécules de HCl appauvrissant ainsi la solution initiale, ce fait pouvant être du à une affinité spéciale de ce corps, affinité ayant une relation avec sa grande solubilité et sa nature gazeuse. Craignant que cet excès de HCl utilisé ne soit du à une dissolution de l'oxyde d'antimoine, nous avons procédé à sa recherche dans les solutions de HCl après adsorption au moyen d'une réaction microchimique sensible. L'antipyrine et l'iodure de potassium donnent avec une dissolution chlorhydrique d'antimoine un précipité jaune-or caractéristique. Une autre hypothèse pour expliquer les valeurs plus élevés de l'adsorption de HCl a été formulée par *Pinkus* et *De Brouckère*. Nous l'empruntons à ces auteurs :

« L'adsorption plus forte de HCl doit être rattachée aux petites dimensions de l'ion hydrogène, le seul n'ayant aucun électron extérieur au noyau. On pourrait admettre, par exemple, que la pellicule primaire d'épaisseur monomoléculaire est formée surtout par les ions H^+ , les ions Cl^- venant se fixer par attraction électrostatique en couches superposées.

Ils avaient constaté le même phénomène en adsorbant HCl par du sulfate de Baryum.

c) *Adsorption équivalente des anions et des cations :*

Pour vérifier ce fait nous avons procédé aux essais suivants :

Après avoir soumis les solutions de KCl à l'adsorption par Sb₂O₃ nous avons dosé les ions Cl⁻ sur une prise de 50 cc. comme indiqué dans la partie technique de ce travail. Puis, sur une prise de 40 cc. nous avons dosé le potassium par l'acide chloroplatinique selon la méthode courante. Pour les détails on peut consulter les traités de *Traedwell* ou de *Meurice*.

Le tableau ci-dessous résume nos essais :

mmgr. de KCl dans 100 cc. de solution	mmgr. de KCl adsorbés à 20° C.	Cl dosé par titration (en mmgr)	Cl dosé par titration (en ion-gr)	K dosé par gravimétrie (en mmgr)	K dosé par gravimétrie (en ion-gr)
27,2	7,6	3,5	$0,99 \times 10^{-4}$	4,0	$1,00 \times 10^{-4}$
74,5	14,2	6,6	1,88 »	7,5	1,90 »
111,7	17,3	8,1	2,31 »	9,3	2,34 »
150,2	20,0	9,4	2,68 »	10,6	2,70 »
186,2	22,2	10,4	3,00 »	12,6	3,24 »
223,4	24,0	11,2	3,20 »	12,8	3,26 »
300,4	26,8	12,5	3,57 »	14,2	3,63 »
372,4	28,0	13,1	3,74 »	14,8	3,78 »
446,8	28,5	13,4	3,83 »	15,1	3,86 »
521,3	28,8	13,5	3,85 »	15,3	3,89 »

La comparaison des chiffres des 4^e et 6^e colonnes permet de voir immédiatement que les anions et les cations sont adsorbés en quantités équivalentes.

d) *Adsorption du solvant.*

Examinons les courbes de *Simon* et *Poehlmann*. Elles représentent l'adsorption de KOH par Sb₂O₃ à différents degrés d'hydratation. Nous y voyons que la quantité d'eau adsorbée lors de la précipitation de Sb₂O₃ décroît avec la température à l'inverse de ce qui s'est produit pour les électrolytes. L'allure générale de ces courbes est identique à celles des nôtres, (voir page 40), elles

montrent un palier correspondant à la saturation de la surface de l'oxyde hydraté.

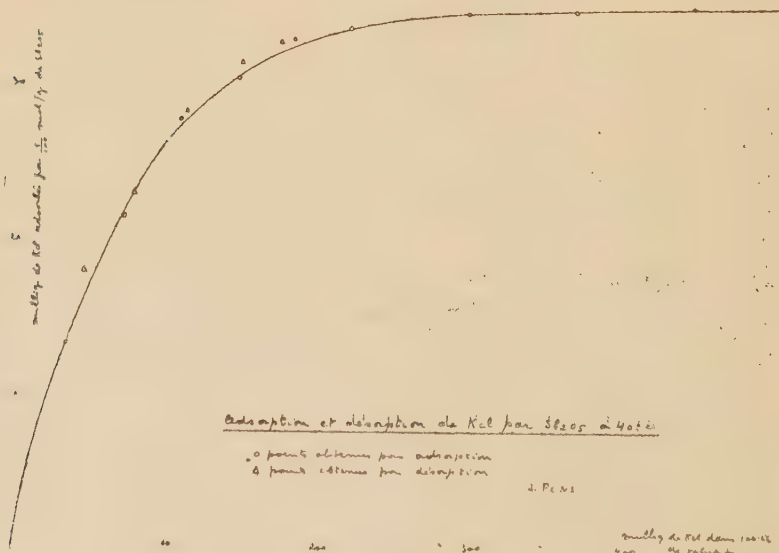
Mais nous voyons que plus la molécule a fixé d'eau, plus elle retient de potasse. Les auteurs démontrent que cette eau est bien de l'eau d'adsorption. Il faut chauffer vers 250° pour obtenir le départ de cette eau avec une vitesse appréciable. Or nous savons que, toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'électrolyte adsorbé est proportionnelle à la valeur de la surface absorbante. Les auteurs ont toujours employé comme adsorbant une quantité de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ correspondant à 1/1000 molécule-gramme de Sb_2O_3 anhydre.

Donc, nous nous trouvons en présence des alternatives suivantes :

1) Ou bien la température de précipitation a une influence sur la finesse du précipité et la valeur de la surface adsorbante varie donc en fonction de celle-ci. Ce qui explique la non coïncidence des paliers de saturation des courbes de *Simon* et *Poehlmann*.

2) Ou bien il y aurait dissolution de potasse dans l'eau adsorbée et du fait même appauvrissement de la solution initiale.

Nous pouvons toutefois déduire avec certitude que la quantité de solvant adsorbé varie en sens inverse de la température.



f) *Réversibilité des équilibres d'adsorption.*

En opérant par désorption, c'est-à-dire en mettant en contact une solution d'électrolyte avec une masse d'adsorbant ayant adsorbé une solution plus concentrée, l'adsorbant doit séder une partie de l'électrolyte qu'il a primitivement adsorbé. La concentration de la solution doit donc augmenter dans ce cas-ci et la mesure de cette augmentation permet de déduire la valeur du nouvel équilibre. Les tableaux ci-dessous montrent l'un des équilibres atteints par adsorption, l'autre les équilibres atteints par désorption. Nous avons étudié le système $\text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{KCl}$ à 40°C .

PAR ADSORPTION		PAR DESORPTION	
Mmg. de KCl dans 11 cc. de solution	Mmgr. de KCl adsorbés à 40°C .	Mmgr. de KCl dans 11 cc. de la solution de désorption à l'équilibre	Mmgr. de KCl restant adsorbés à l'équilibre
37,2	13,2		
74,5	21,5	49	16,0
111,7	27,8	81,9	23,0
150,2	30,4	116,3	28,4
186,2	33,0	152,4	31,5
223,4	33,7	188	32,8
300,4	34,6		
372,4	34,6		
446,8	35,0		
521,3	35,1		

Le report graphique des points déterminés ci-dessus montrent que les deux courbes sont parfaitement confondues. Les équilibres d'adsorption et les équilibres de désorption sont donc confondus et l'adsorption est un phénomène entièrement réversible.

Mode opératoire de désorption :

Après adsorption, l'oxyde d'antimoine est, comme d'habitude versé sur un filtre 1 G5 et essoré aussi bien que possible à la trompe. Dans le filtrat on dose l'électrolyte comme indiqué dans la partie pratique de ce travail. On en déduit les quantités d'élec-

trolyte adsorbées. On détache le plus possible d'oxyde essoré et on le fait tomber dans une petite capsule tarée. On pèse le tout et on le porte à l'étuve réglée à 100% jusqu'à poids constant. KCl n'étant pas volatil et n'ayant pas d'eau de cristallisation la perte de poids correspond à l'eau vaporisée. Dès lors, il reste dans la petite capsule un poids P de matière se répartissant en :

1°) l'oxyde : p ; 2°) KCl adsorbé : q ; 3°) KCl cristallisé par départ de l'eau : r. Soit au total :

$$P : p + q + r \text{ et } p : P - q - r.$$

La titration nous a fourni le titre de la solution. Nous connaissons donc r puisque nous avons pesé l'eau vaporisée ; par différence nous déduisons $p - q$. La même titration nous a fourni la quantité d'électrolyte adsorbé par l'oxyde mis en œuvre. Mais il ne nous a pas été possible de faire passer tout l'oxyde sur le filtre ni de prélever tout ce qui y est arrivé puisque nous ne pouvons pas laver. Mais le dosage nous ayant fourni la quantité d'électrolyte adsorbé nous savons en quel rapport il est avec la quantité d'oxyde pu mise en œuvre. Une règle de trois nous fournit donc la quantité fixée sur l'oxyde contenu dans la capsule. Nous chassons alors cet oxyde dans le vase à désorption et y laissons couler la solution de titre plus faible que la première. Nous ajouterons à la valeur de ce titre la valeur de r.

Cette méthode est très simple, très rapide et offre l'avantage d'une très grande précision.

Voyons maintenant quelles sont les équations qui s'appliquent à nos courbes, parmi celle que nous avons discutées.

Comme nous l'avons dit plus haut, une isotherme d'adsorption suit la formule de *Freundlich* lorsque traçant la courbe des valeurs de log. Y en fonction de log. C.

$$\log. Y = f (\log. C)$$

nous obtenons une droite.

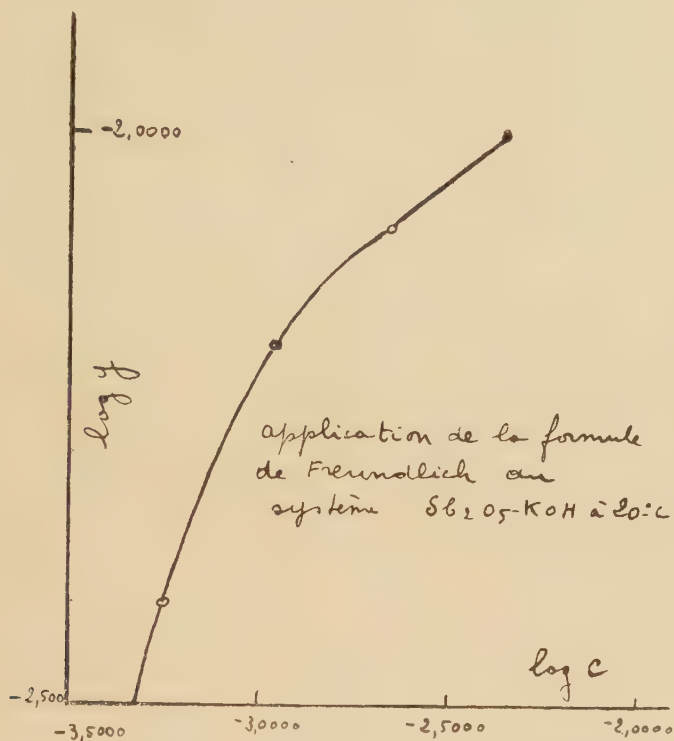
C'est ce que nous avons fait pour chacune de nos courbes.

Une isotherme d'adsorption suit la formule de *Perrin* lorsque, traçant la courbe des valeurs de $1/Y$ en fonction des valeurs de $1/C$

$$\frac{1}{Y} = f \left(\frac{1}{C} \right)$$

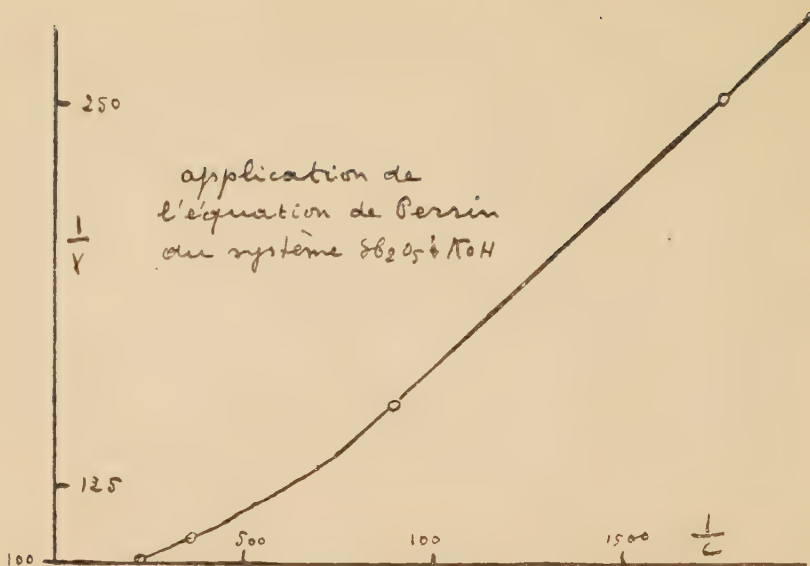
Nous obtenons une droite.

Nous avons aussi pris toutes ces valeurs pour chacune de nos courbes. Les figures co-dessous nous montrent ces deux courbes pour le système $\text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{KOH}$ à 20°C . Toutes les autres leur sont semblables, à l'exception de celles de l'acide chlorhydrique sur lesquelles nous reviendrons tout à l'heure.

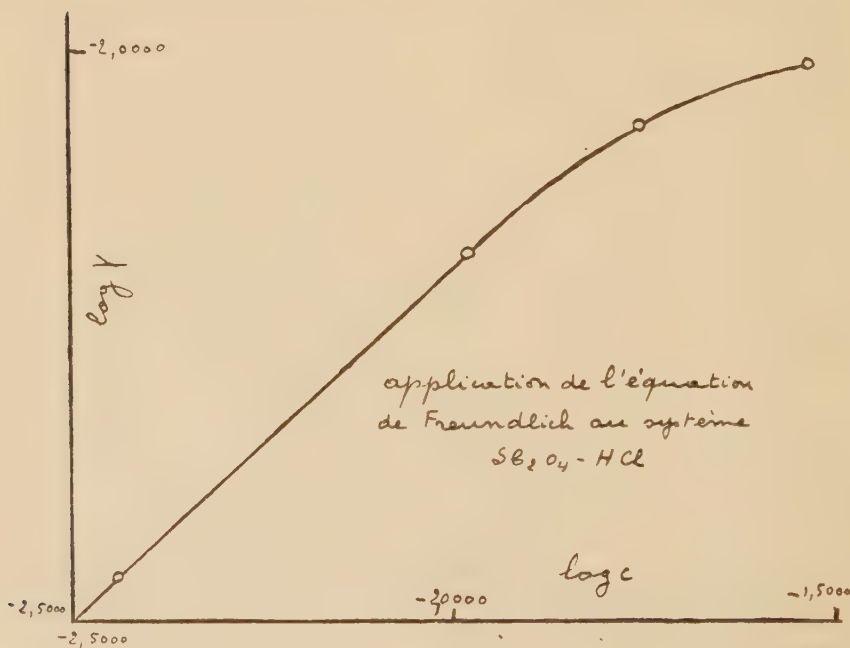


1°) Courbe $\text{Log. } Y = f(\text{log. } C)$ (*Freundlich*). Nous remarquons que seule la partie inférieure de notre courbe, c'est-à-dire la partie correspondant aux plus petites valeurs de Y est une droite. Nos courbes ne suivent donc l'expression de *Freundlich* que pour des solutions très diluées. Ce fait est d'ailleurs très logique puisque cette équation ne permet pas la représentation de la saturation de la surface cristalline, que toutes nos courbes possèdent.

2°) Courbe $1/Y = f(1/C)$ (*Perrin*). Ici l'inverse se produit, la partie inférieure de notre courbe représente les plus fortes concentrations.



L'examen de ces courbes nous montre qu'au x faibles concen-
trations nous obtenons une représentation incurvée du phénomène



Quant à la formule qui s'applique le mieux à la représentation des isothermes relatives à l'acide chlorhydrique, nous voyons que c'est une formule exponentielle.

En effet :

1°) Les valeurs données par cette formule sont toujours plus fortes que celles données par la formule de *Perrin*.

2°) En exprimant $\log. Y$ en fonction de $\log. C$, nous obtenons tout d'abord une partie droite puis une partie incurvée représentant l'atteinte de la saturation.

Pour $C = 0$, notre équation devient $Y = 1$. Donc $Y = 1$ représente l'asymptote de notre courbe et $\log. C$ croîtra indéfiniment sans augmenter $\log. Y$. La courbe logarithmique s'infléchit donc avec l'augmentation de la concentration.

C'est bien ce qui se présente dans notre cas.

3°) Les valeurs expérimentales de nos courbes confirment l'exactitude de l'application de la formule exponentielle au cas de l'acide chlorhydrique.

Remarquons enfin que, notre courbe logarithmique étant une droite jusqu'à près de la valeur de la saturation, l'équation de *Freundlich* est également applicable dans les limites de ces valeurs.

RESUME

1) La formation des antimonites alcalins exige un grand excès d'ions OH sous peine de décomposition du produit formé. Ils sont donc instables.

2) Les antimonites alcalino-terreux se forment, semble-t-il, aux températures voisines de 500°, mais ils sont instables et se décomposent partiellement par le refroidissement. Ils peuvent semble-t-il subsister, tout comme les antimonites alcalins, en solution alcaline.

3) L'examen par les rayons X des produits obtenus ne fournit aucune preuve de l'existence de composés nouveaux. Il semble donc que les soi-disants antimonites alcalino-terreux formés sont le résultat d'une ionisation sans plus, ou d'un simple phénomène de dissolution.

4) La formation des antimoniates alcalins est nulle en solution même concentrée. Ils ne se forment bien que par fusion alcaline. Ils n'exigent pas d'excès d'ions OH pour leur formation et sont parfaitement stables.

5) Le tétroxyde d'antimoine, peu soluble dans les solutions alcalines et se dissout bien dans l'alcali fondu. La solution ainsi obtenue n'est pas stable. Il ne donne pas de dérivé alcalino-terreux.

6) Les trois oxydes d'antimoine donnent, lorsqu'on les précipite de leurs solutions, un précipité hydraté dont la teneur en eau dépend de la température à laquelle la précipitation a été faite. Ces hydrates sont en réalité des modifications colloïdales de l'oxyde pur et l'eau qu'ils renferment ne fait pas partie de leur molécule. C'est de l'eau adsorbée qui peut être remplacée par de l'alcool.

7) Aux concentrations faibles, les oxydes d'antimoine ne se dissolvent pas dans les alcalis mais adsorbent celui-ci. Pour confirmer ce phénomène, différents électrolytes ont été adsorbés tant par les oxydes anhydres que par leurs hydrates.

Résumé sur les phénomènes d'adsorption :

- a) Les trois oxydes se comportent, toutes choses égales d'ailleurs, de la même manière au point de vue de l'adsorption.
- b) Les précipités d'hydrates fixent d'autant plus d'alcali qu'ils sont plus hydratés.
- c) Un même adsorbant adsorbe, toutes choses égales d'ailleurs, toujours la même quantité d'électrolyte quelle que soit la nature de celui-ci.
- d) La température influe la vitesse d'adsorption mais n'influe pas la valeur de la saturation.
- e) L'acide chlorhydrique, seul des corps que nous avons adsorbés, est adsorbé en quantité plus grande que les autres électrolytes.
- f) Les anions et les cations sont adsorbés en quantités équivalentes.
- g) La quantité de solvant adsorbé décroît avec la température de précipitation des oxydes hydratés.
- h.) La valence de l'ion adsorbé ne joue aucun rôle.
- i) Les équilibres sont atteints aussi bien par adsorption que par désorption et conduisent aux mêmes valeurs. Le phénomène est donc réversible.
- j) L'équation de Freundlich ne se vérifie qu'aux concentrations très faibles, celle de Perrin aux concentrations plus fortes allant jusqu'à la saturation. Les isothermes d'adsorption de l'acide chlorhydrique sont vérifiées par l'équation de Freundlich pour la plus grande partie et entièrement par la fonction exponentielle.



BIBLIOGRAPHIE

- Pascal, P. — *Traité de chimie minérale.*
Meurice. — *Analyse des matières minérales.*
Traedwell. — *Cours d'analyse quantitative.*
Seidel. — *Solubility of chemical substances.*
Pinkus A. et De Brouckère L. — *Jour. chim. Phys.* 25-605-1928,
26-250-1929,
27-543-1930.
De Brouckère, L. — *Thèse d'agrégation de l'enseignement supé-
rieur*, Bruxelles 1932 ; Editeurs Masson et Cie à Paris.
Audubert et M^{lle} Quintin. — *Journ. chim. Phys.* 23-176-1926.
Van der Grinten. — *Idem*, 23-209-1926.
Charriou, A. — *Idem*, 23-621-1926.
Boutaric. — *Idem*, 26-492-1929.
Haber. — *Elektrochem.*, 20-251-1914.
Langmuir. — *Journ. amér. chem. soc.*, 38-2221-1916.
Idem, 39-1848-1917.
Idem, 40-1361-1918.
Idem, 54-2798-1932.
Simon et Poehlmann. — *Zeit. anorg. chem.*, 127-68-1923.
Jander et Simon. — *Idem*, 149-101-1929.
Corminbeuf. — *C. R.*, 115-1305-1892.
Ebler. — *Zeit. anal. chem.*, 50-610.
-
- 

TABLE DES MATIERES

Introduction	3
Préparation de Sb_2O_3	5
» de Sb_2O_4	6
» de Sb_2O_5	7
» des solutions titrées	7
Dissolution des oxydes dans les alcalis	8
Essais d'obtention des antimonites alcalino terreux	13
Examen des antimonites alcalino terreux aux rayons X	21
Etude de $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	23
Hydratation et déshydratation de Sb_2O_4	25
Alcoilation et désalcoilation de Sb_2O_4	27
<i>Etude de l'adsorption des électrolytes par les oxydes d'antimoine</i>	
Généralités	29
Mode opératoire	31
Erreurs de mesures	32
Tableaux des valeurs d'adsorption	35 à 42
Discussion des courbes obtenues	43
Influence de la température sur l'adsorption	45
Influence de la nature de l'adsorbé	46
Adsorption équivalente des anions et cations	47
Adsorption du solvant	47
Réversibilité des équilibres d'adsorption	49
Désorption	49
Application des équations de Perrin, Freundlich et exponentielle	50
Résumé	54
Bibliographie	56

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MOLÉCULES POLAIRES

Vu et approuvé
Paris, le 5 janvier 1937
Le Doyen de la Faculté des Sciences
CH. MAURAIN

Vu
et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris
S. CHARLETY

